

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Gás de rede com exclusão de vizinhos ¹

Heitor Carpes Marques Fernandes

Tese realizada sob orientação dos Profs.
Dr. Jeferson J. Arenzon e Dr. Yan
Levin e apresentada ao Instituto de
Física da UFRGS em preenchimento
parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, 17 de outubro de 2007

¹Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimentos

- À minha mãe, Vera, e minhas avós, Nilza e Martinha, por tudo, inclusive por acreditarem na física.
- À minha família pelo apoio ao longo dos anos.
- Aos orientadores, Jeferson e Yan, pela paciência.
- À Tanise pelo companherismo, independentemente das distâncias.
- Aos amigos, e colegas, Marlon e Antônio pelas infinitas ajudas e por uma quantidade igual de café.
- Aos colegas de longa data: Caca, Artur e Mendeli.
- Aos colegas da sala M207.
- Aos meus amigos que não têm a menor idéia do que está escrito nesta tese.
- Aos professores Giancarlo Franzese e Felix Ritort, à Universitat de Barcelona e ao acordo CAPES/MECD 092/05 pela oportunidade do doutorado sanduíche em Barcelona.
- Ao CNPq, à CAPES e à Sociedade Brasileira pela oportunidade de realizar este trabalho.

Resumo

Gases de rede, nos quais as partículas interagem exclusivamente via repulsão de caroço duro, têm sido utilizados como base para modelos dos mais variados sistemas desde fluidos e magnetos até meios granulares e sistemas biológicos.

Nesta tese estudamos, através de simulações de Monte Carlo, gases de rede compostos por partículas extensas (que excluem a ocupação de sítios vizinhos) numa rede quadrada bidimensional. Exclusões dos primeiros até os quintos vizinhos mais próximos (*nearest neighbors*, NN) foram consideradas. Em concordância com resultados prévios, o gás com exclusão 1NN (até primeiros vizinhos) apresenta uma transição ordem-desordem contínua pertencente à classe de universalidade do modelo de Ising. Surpreendentemente, o gás de rede com exclusão até segundos vizinhos (2NN) também passa por uma transição contínua nesta mesma classe de universalidade, enquanto que a teoria de Landau-Lifshitz prediz uma transição pertencente à classe de universalidade do modelo XY com anisotropia cúbica. O gás de rede com exclusão 3NN passa por uma transição ordem-desordem descontínua em acordo com resultados prévios, obtidos via método da matriz de transferência e teoria de Landau-Lifshitz. Por outro lado, o gás com exclusão 4NN novamente exhibe uma transição contínua na classe de universalidade do modelo de Ising, em contradição com as previsões da teoria de Landau-Lifshitz. Finalmente, o gás com exclusão até os quintos vizinhos mais próximos, 5NN, passa por uma transição descontínua.

O comportamento desses sistemas na fase fluida quando os lados dos quadrados são paralelos à rede subjacente é descrito por uma equação de estado baseada na aproximação de Flory para uma solução de polímeros na rede, porém modificada convenientemente para sistemas de partículas duras. Os resultados obtidos, quando comparados com as simulações de Monte Carlo, mostram-se bastante efetivos, mesmo para frações de volume bastante altas, desde que a densidade não atinja o ponto onde os sistemas sofrem a transição ordem-desordem.

Abstract

Lattice gases, in which particles interact only through hard-core repulsion, have been used as a base for modeling different systems ranging from fluids and magnets to granular materials and biological systems.

In this thesis we have studied, using Monte Carlo simulations, two dimensional lattice gases composed of particles of extended hard-core which prevents the neighboring sites from being occupied. Exclusion shells of up to five nearest neighbors (NN) were considered. In agreement with previous results, a lattice gas of 1NN exclusion (first nearest neighbor exclusion) undergoes a continuous order-disorder transition belonging to the Ising universality class. Surprisingly, the gas of 2NN exclusions also undergoes a continuous transition in the same universality class, while the Landau-Lifshitz theory predicts that this transition should be in the universality class of the XY model with cubic anisotropy. Lattice gas of 3NN exclusions undergoes a discontinuous order-disorder transition in agreement with the transfer matrix methods and with the Landau-Lifshitz theory. On the other hand, the gas of 4NN exclusions once again exhibits a continuous transition in the Ising universality class – contradicting the Landau-Lifshitz theory. Finally, the gas of 5NN exclusions undergoes a discontinuous transition.

The thesis also shows that the thermodynamics of the fluid phase of oriented parallel hard squares is well described by an equation of state obtained using a modified Flory approximation. The resulting pressures and chemical potentials are in excellent agreement with the Monte Carlo simulations as long as the volume fractions remain not too high.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Gases de Rede	1
1.2	Sistemas atérmicos	4
1.3	Aplicações	6
2	Método de Monte Carlo	8
2.1	Mecânica Estatística	10
2.2	Estimador	12
2.3	Amostragem por importância	13
2.3.1	Processos de Markov	14
2.3.2	Balanço Detalhado	16
2.3.3	Ergodicidade	17
2.4	Taxas de aceitação	17
2.5	Ensemble Canônico e o Algoritmo de Metropolis	18
2.6	Ensemble Grande Canônico	20
2.7	Transições de fase e escala de tamanho finito	22
2.7.1	Parâmetro de Ordem	22
2.7.2	Comprimento de correlação	23
2.7.3	Transições de primeira e segunda ordem	23
2.7.4	Comportamento crítico e seus expoentes	25

2.7.5	Escala de tamanho finito (<i>Finite Size Scaling</i>)	28
3	Gás de rede com exclusão de vizinhos	35
3.1	Exclusões, sub-redes e parâmetros de ordem	36
3.1.1	Exclusão de primeiros vizinhos (1NN)	37
3.1.2	Exclusão de primeiros e segundos vizinhos (2NN)	38
3.1.3	Exclusão de primeiros, segundos e terceiros vizinhos (3NN)	41
3.1.4	Exclusão até quartos vizinhos (4NN)	43
3.1.5	Exclusão até quintos vizinhos (5NN)	44
3.2	Resultados	45
3.2.1	1NN	46
3.2.2	2NN ($\lambda = 2$)	48
3.2.3	3NN	53
3.2.4	4NN	54
3.2.5	5NN ($\lambda = 3$)	57
4	Equação de estado para quadrados duros	62
4.1	Aproximação de Flory	63
4.2	Aproximação de Flory Modificada	66
5	Conclusões	73
5.1	Extensões do Trabalho	80
A	Técnica da repesagem de histogramas	82
A.1	Método do histograma único	83
A.2	Método dos histogramas múltiplos	87
A.2.1	Modelo de Ising	92
A.2.2	Gás de rede	98
A.2.3	2NN	99

Apêndice	82
B Determinação da Pressão	102
B.1 Integração da relação de Gibbs-Duhem	102
B.1.1 Gás ideal	103
B.1.2 Gás de rede	104
B.1.3 Equação de estado na simulação GCMC	105
B.2 A partir do método dos histogramas múltiplos	107
Referências	109

Capítulo 1

Introdução

Modelos na rede são amplamente utilizados em Mecânica Estatística desde o século passado, tendo sido aplicados em praticamente todos os ramos desta. Suas aplicações passam por gases, magnetos, vidros de spin e estruturais, sistemas granulares, polímeros, ligas metálicas, e mais recentemente, sistemas biológicos.

1.1 Gases de Rede

Um “gás de rede” é aqui considerado como modelo de um sistema de partículas (moléculas) clássicas cujas posições dos centros de massa são restritas a coincidir com os vértices de uma rede regular, em d dimensões. Para a descrição completa deste tipo de sistema é necessário também especificar a rede utilizada e as interações entre as partículas. Estes sistemas levam em conta somente a parte configuracional da mecânica estatística do problema, e fazem isto de forma bastante simplificada. De tal representação, que ignora os detalhes moleculares dos fluidos descritos *coarse-grained*, só podemos esperar o entendimento de propriedades coletivas e de larga escala, as quais sejam insensíveis à natureza química dos componentes moleculares.

Os potenciais repulsivos de curto alcance, normalmente aproximados por barreiras infinitas numa distância igual ao raio da molécula (interações do tipo caroço duro, *hard-core*),

são simples de implementar, uma vez que é possível identificar o espaçamento da rede com o raio molecular. Outra forma seria definir o tamanho molecular em função de um espaçamento de rede menor do que o da molécula, desta forma estaríamos nos aproximando da descrição de um sistema contínuo. Interações de maior alcance não representam dificuldades na descrição do sistema, fora o fato de terem que respeitar o conjunto de posições discretas permitidos pela rede subjacente, embora existam algumas sutilezas para implementar as condições de contorno (como as somas de Ewald [1] nos sistemas que apresentam interações de longo alcance).

Na versão mais simples de gás de rede, a única interação presente é a repulsão de caroço duro a uma distância igual a um espaçamento da rede, o que faz com que cada sítio da rede seja ocupado por no máximo uma partícula. Neste modelo, cada sítio é descrito por uma variável de ocupação, a qual assume o valor 0 quando o sítio está vazio e 1 quando este está ocupado. Nesta situação, as partículas são independentes e a função de partição pode ser calculada analiticamente. Sua versão grande canônica resulta em

$$\Xi = (1 + e^{\beta\mu})^V, \quad (1.1)$$

onde μ é o potencial químico e $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann) e V é o número de sítios presentes no sistema. A partir da função de partição é possível calcular a energia livre de Helmholtz. Primeiramente calculamos o grande potencial

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi$$

e a partir deste, obtemos a densidade e a entropia:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}} \\ s &= \frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\rho \ln \rho - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \end{aligned}$$

Tendo a entropia, podemos calcular a energia livre

$$F = E - TS,$$

uma vez que as partículas não interagem, $E = 0$, obtemos a seguinte expressão para a energia livre de Helmholtz por partícula

$$\beta f = \beta \frac{F}{V} = \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (1.2)$$

A energia livre só depende da dimensionalidade d do sistema por meio do volume do sistema. Este sistema simples não apresenta transição de fase.

Um modelo um pouco mais complexo e muito estudado na física, é quando as partículas de um dado sítio interagem com os seus primeiros vizinhos. Este tipo de interação será a responsável pelo sistema apresentar uma transição gás-líquido. Neste caso é possível estabelecer uma correspondência de um-para-um entre as variáveis termodinâmicas do gás de rede e as de um sistema magnético de spins na rede, o que permite a transferência de resultados conhecidos de um sistema para outro. O sistema em questão, quando a interação é atrativa, pode ser mapeado no modelo de Ising ferromagnético, cuja solução exata é conhecida em $d = 1$ e 2 [2]. Já uma interação repulsiva entre os primeiros vizinhos corresponde a um sistema antiferromagnético. Se a repulsão for infinita, temos o caso onde os sítios primeiros vizinhos de uma partícula não podem ser ocupados. Este caso é algumas vezes referido como “gás de rede de esfera duras” [3] que, juntamente com outros sistemas semelhantes, será estudado nos próximos capítulos. Porém, para a maioria dos gases de rede, não há um análogo magnético.

Embora os cálculos se tornem mais complicados à medida que a distância de interação aumente, a aproximação baseada no gás de rede para um sistema contínuo deve se tornar melhor, uma vez que o tamanho das partículas é fixo e o espaçamento da rede subjacente é reduzido. Na realidade, este problema está implícito em todas as simulações, inclusive nas

de dinâmica molecular já que a precisão do computador é limitada na representação das posições das partículas.

Apesar da analogia entre os sistemas magnéticos e os gases de rede oferecer um modelo simples para o equilíbrio gás-líquido, possivelmente o maior interesse nestes sistemas esteja relacionado ao estudo de fenômenos que ocorram a densidades mais altas, como o de congelamento observado em sistemas de esferas duras em três dimensões. Uma das razões é que parece menos artificial pensar que as partículas ocupem posições numa rede em densidades mais altas (como no equilíbrio líquido-sólido), devido à tendência a um ordenamento cristalino, do que em uma fase gasosa de baixa densidade.

1.2 Sistemas atérmicos

A discussão sobre o fenômeno de congelamento utilizando os modelos de gases de redes reside basicamente no uso de modelos de partículas duras, decorrente da observação experimental de que a transição de congelamento sempre ocorre em sistemas que apresentam potenciais de interação tipo esferas duras [4] (exceto para $d = 1$). Quando um caroço infinitamente repulsivo é a única interação entre as partículas, a temperatura não tem relevância na descrição termodinâmica do sistema e este é dito *atérmico*. Este fato pode ser notado quando o peso de Boltzmann de uma dada configuração é calculado: este será zero se duas partículas violarem o vínculo do caroço duro (há superposição entre elas, o que corresponde a uma configuração de energia potencial infinita); ou será 1 quando não há violação deste vínculo (a energia potencial da configuração é zero). Esta interação infinitamente repulsiva faz com que a forma e o tamanho das partículas sejam os únicos responsáveis por qualquer possível comportamento não ideal. Usualmente neste tipo de problema, as moléculas são referidas como esféricas, mas essa interpretação não é necessariamente a única, uma vez que, sob as mesmas condições de ocupação na rede em questão, as partículas podem ser consideradas como quadradas, hexagonais, etc. Então, os sistemas podem ser descritos por

meio das camadas de exclusão que apresentam a partir de um sítio central.

Nos modelos de moléculas duras na rede, o mecanismo responsável pela transição de fase pode ser identificado facilmente. Notamos que neste tipo de modelo, o fato de não ser atribuída energia cinética as moléculas, faz com que a energia potencial para qualquer configuração permitida seja zero, implicando em a energia interna total de qualquer fase ser sempre nula e as questões de estabilidade termodinâmicas restarem somente sobre considerações entrópicas. A entropia é determinada a partir da degenerescência microscópica consistente com as condições macroscópicas observadas, no caso, a densidade no ensemble canônico.

No sistema de esferas duras, o conhecimento de que a transição de congelamento é guiada pela entropia implica que, um tanto contra-intuitivamente, a entropia da fase sólida, ordenada, é maior do que a da fase líquida, desordenada. Este fato, observado em frações de volume mais altas, ocorre devido ao volume livre (*free volume*) na fase sólida ser maior do que na fase fluida [5]. Sistemas coloidais [5] em muitas situações se aproximam das condições presentes no sistema de esferas duras e com isto possibilitam a realização de experiências para este sistema idealizado.

O sistema composto por discos duros (versão bidimensional do sistema de esferas duras no espaço contínuo) apresenta uma transição de fase, porém diferentemente do caso 3D, os resultados computacionais mais recentes [6] indicam (embora exista ainda muita controvérsia), que esta transição é contínua e está na classe de universalidade do modelo proposto por Kosterlitz e Thouless [6] enquanto que no sistema 3D esta transição de ordenamento é claramente descontínua. No aspecto computacional, em ambas as dimensões estes sistemas se caracterizam por simulações extremamente demoradas, devido às dificuldades em equilibrar o sistema e obter configurações independentes. É neste contexto que a utilização de modelos mais simples (gases de rede bidimensionais com camadas de exclusão) ganha sentido na tentativa de aumentar o entendimento sobre as características das transições presentes nos diferentes modelos à medida que a exclusão aumenta e nos dirigimos no sentido do sistema

contínuo.

1.3 Aplicações

Uma das mais estudadas aplicações de gases de rede é na descrição dos mais diversos fenômenos de adsorção [7]. Adsorção é o processo que ocorre quando um soluto gasoso ou líquido é acumulado na superfície de um sólido, formando uma espécie de filme, conhecido com adsorvente. O fenômeno ocorre devido as partículas na superfície possuírem menos ligações do que as presentes no corpo do material. A adsorção pode ocorrer em substratos tanto unidimensionais (fluido em substrato polimérico) quanto bidimensionais (fluido em substrato cristalino). Porém, para que estes sistemas possam ser realizações aproximadas do gás de rede é necessário que a adsorção ocorra de uma forma bastante localizada.

Na Fig. (1.1) [8] é mostrada a adsorção de um gás de rede onde um dado sítio ocupado proíbe seus primeiro vizinhos de serem ocupados (ver a descrição do caso 1NN na Seção. 3.1.1). Nesta simulação foram permitidos os processos de deposição e difusão de partículas. Cada uma das duas possíveis sub-redes é mostrada numa cor (preto e cinza) e podemos notar que à medida que o sistema evolui (partículas são inseridas) a partir de um estado inicial desordenado, se formam dois grandes domínios indicando um ordenamento no sistema. Este comportamento é análogo ao crescimento de domínios observado em sistemas magnéticos após uma diminuição brusca da temperatura.

No Cap. 2 é apresentada uma revisão dos principais conceitos envolvidos nas simulações de Monte Carlo e da Mecânica Estatística de transições de fase que serão utilizados nos capítulos posteriores. O Cap. 3 trata as propriedades críticas de um gás de rede onde cada

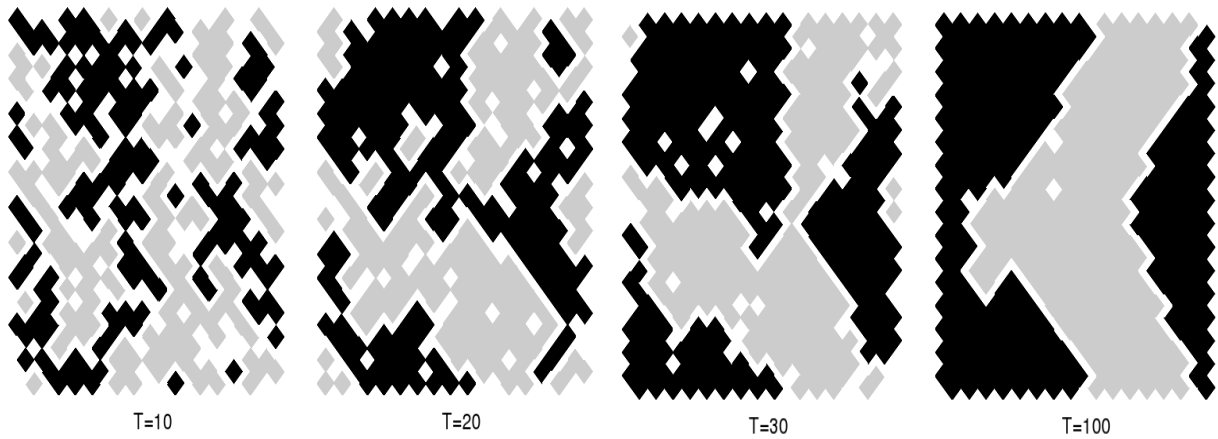


Figura 1.1: Configurações para o gás de rede com exclusão de primeiros vizinhos obtidos na Ref. [8] para tempos (T) crescentes. Sítios em sub-redes diferente são mostrados em cores diferentes (preto e cinza) enquanto que os sítios vazios estão representados em branco.

sítio exclui a ocupação de sua vizinhança, em particular com camadas de exclusão desde os primeiros até os quintos vizinhos [9]. Uma equação de estado é proposta no Cap. 4 [10] com o intuito de descrever a fase fluida de um gás de rede composto por quadrados (paralelos a rede subjacente) de lado λ . Após isto, são apresentadas as conclusões e algumas perspectivas. Detalhes técnicos sobre as simulações são apresentados nos Apêndices.

Capítulo 2

Método de Monte Carlo

O rápido desenvolvimento dos computadores nas últimas décadas propiciou o aumento na precisão dos resultados obtidos a partir de métodos aproximados como expansões em séries (maior quantidade de termos), solução de equações de auto-consistência complicadas, e de problemas de auto-valores na técnica da matriz de transferência (matrizes maiores). Neste trabalho vamos estudar a mesma classe de sistemas do capítulo anterior, mas com outra técnica que muito se beneficiou da melhoria nos computadores, a saber, simulações de Monte Carlo (MC).

Neste capítulo explicaremos, de uma forma geral, o método de Monte Carlo que juntamente com a dinâmica molecular, é uma das principais ferramentas computacionais para o estudo de sistemas físicos cuja solução analítica exata é impossível ou difícil de ser obtida [11]. Deve ser notado que isto representa a maioria dos sistemas reais e modelos idealizados e portanto, os métodos numéricos (simulações computacionais no nosso caso) se tornam de fundamental importância no estudo de suas características. As simulações permitem a conexão entre as propriedades microscópicas, que normalmente são descritas por um modelo onde as partículas e suas interações são especificadas, e as propriedades macroscópicas como capacidade térmica, compressibilidade, magnetização, etc.

Além de permitir o estudo detalhado de um sistema idealizado, de interesse teórico, as

simulações também podem ser utilizadas na determinação das características de uma dada substância real, o que pode ser uma grande vantagem nos casos onde a situação experimental é muito delicada, a substância é muito perigosa para o manuseio ou até mesmo muito cara.

A principal diferença entre as técnicas de simulação e as outras desenvolvidas anteriormente é a possibilidade da realização explícita da evolução temporal¹ do sistema através dos seus (muitos) microestados. As quantidades termodinâmicas são obtidas por meio da estatística acumulada para os diferentes observáveis durante esta evolução. Desta forma, é possível a realização “experimental” de modelos (idealizados) onde tanto suas propriedades dinâmicas quanto as estáticas podem ser obtidas e posteriormente comparadas a resultados experimentais de sistemas reais.

Apesar dos avanços tecnológicos, ainda nos dias de hoje estas técnicas têm suas limitações, principalmente no que se refere aos tamanhos de sistemas simulados e aos tempos acessíveis a estas simulações. Isto está relacionado ao fato de que os sistemas reais contêm um número muito grande de partículas, da ordem de 10^{23} , enquanto que nas simulações, pelo fato de termos que tratar as interações entre as partículas, nos restringimos à sistemas com cerca de 10^6 partículas.

Uma das principais vantagens da técnica simulacional quando comparada aos outros métodos de aproximação é o fato de (normalmente) poder ser usada nas diferentes regiões do espaço de parâmetros. Isto ocorre devido ao fato de que os outros métodos necessitam de informações adicionais sobre as fases a serem descritas. Esta situação é particularmente problemática próximo às transições de fase onde não há um estado conhecido que possa ser usado como referência. Atualmente, os resultados obtidos via simulações MC são bastante precisos, o que permitiu que esta técnica desempenhasse importante papel na determinação de diagramas de fase e na caracterização das transições entre as diferentes fases.

Este capítulo inicia-se com uma pequena revisão geral sobre os conceitos fundamentais

¹No caso das simulações MC, a evolução temporal pelos diferentes microestados é artificial e com isto as informações sobre a dinâmica dos processos físicos é perdida. Se a dinâmica real for o principal interesse da simulação em questão, normalmente a técnica de dinâmica molecular é a mais adequada, uma vez que esta integra explicitamente as equações de Newton das diferentes partículas que compõem o sistema.

da mecânica estatística diretamente relacionados com o método de Monte Carlo, seguida de uma discussão sobre o método em si, onde é apresentado o conceito de amostragem por importância (*importance sampling*) e suas implicações. Nas seções (2.5) e (2.6) será introduzido o algoritmo de Metropolis [12] para os ensembles canônico e grande canônico, respectivamente. Em seguida discutiremos alguns conceitos sobre transições de fase no contexto das simulações MC, dando ênfase à técnica de escalamento de tamanho finito (*finite size scaling*, FSS), importante na análise dos resultados obtidos em simulações.

2.1 Mecânica Estatística

A mecânica estatística de equilíbrio tem por objetivo descrever as propriedades macroscópicas de um sistema por meio de médias sobre os seus estados microscópicos. A *função de partição*, a partir da qual é possível obter as propriedades termodinâmicas do sistema, para um sistema em contato com um reservatório térmico à temperatura T , pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\mu} e^{-E_{\mu}/k_B T} = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}, \quad (2.1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann), E_{μ} é a energia do estado microscópico μ e a soma é feita sobre todos os possíveis estados do sistema. Também é possível escrever a função de partição para sistemas sujeitos a alguma outra restrição além da temperatura, como por exemplo, serem mantidos a pressão constante ou submetidos a campos magnéticos.

Uma quantidade que pode ser definida a partir da Eq. (2.1) e que estabelece a relação entre a termodinâmica e a parte estatística é a chamada *distribuição de Boltzmann*, a qual é dada pela seguinte expressão:

$$p_{\mu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (2.2)$$

e estabelece a probabilidade do sistema ser encontrado em um dado estado microscópico μ . Com o conhecimento desta probabilidade, é possível calcular o valor esperado $\langle Q \rangle$ do

observável Q por meio da expressão

$$\langle Q \rangle = \sum_{\mu} Q_{\mu} p_{\mu} = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}, \quad (2.3)$$

ou seja, a média do observável nos microestados μ é ponderada pelo peso de Boltzmann de cada estado.

Uma vez determinados os potenciais de interação entre as partículas e os vínculos aos quais o sistema está submetido, podemos escrever a função partição. O problema está na realização explícita do cálculo devido ao número muito grande de microestados no somatório da Eq. (2.1), o que faz com que esta soma só possa ser realizada em pouquíssimos casos [13], nos quais normalmente as interações entre as partículas é bastante simples. Neste contexto, modelos bastante simplificados se tornam importantes na tentativa de descrever os fenômenos físicos observados em sistemas reais (muito mais complexos). Dentre os muitos existentes, dois se destacam: o modelo de Ising [14] e, sua generalização, o modelo de Potts [15]. Ambos foram propostos como modelos para ferromagnetos, porém posteriormente serviram como base para a modelagem de fenômenos muito mais complexos nas mais distintas áreas da física estatística.

O fato da função de partição não poder ser calculada explicitamente fez com que se desenvolvessem diferentes técnicas para o cálculo aproximado das propriedades de interesse. Dentre estes métodos se destacam as expansões em séries de altas e baixas temperaturas, os métodos variacionais de *clusters*, as equações integrais e os funcionais ponderados de densidade. Infelizmente, estes métodos de aproximação não produzem resultados com a mesma precisão em todo o espaço de parâmetros, então é usual a utilização de mais de um método no estudo de um dado sistema, a fim de permitir uma estimativa da precisão obtida com cada aproximação.

2.2 Estimador

O objetivo das simulações de Monte Carlo é o cálculo do valor esperado $\langle Q \rangle$ do observável Q , como por exemplo, a energia interna de um gás ou a magnetização de um magneto, e é obtido por meio da Eq. (2.3). O problema desta forma de cálculo é que ela é intratável a não ser para sistemas muito pequenos. A solução usual para sistemas grandes é realizar o cálculo utilizando apenas um sub-espço dos estados do sistema, o que implica em tornar os resultados imprecisos. Nas simulações de Monte Carlo escolhe-se aleatoriamente um subconjunto com M estados, $\{\mu_1, \dots, \mu_M\}$, de acordo com uma dada distribuição de probabilidades p_μ . A estimativa para a quantidade Q , medida ao longo desta série de eventos, é

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}. \quad (2.4)$$

Q_M , o **estimador** de Q , torna-se uma estimativa mais precisa de $\langle Q \rangle$ a medida que M aumenta e, no limite em que $M \rightarrow \infty$, temos $Q_M = \langle Q \rangle$. O fato de gerarmos os estados de acordo com a distribuição de probabilidades p_μ ao invés de uniformemente, faz necessário o fator $p_{\mu_i}^{-1}$ na Eq. (2.4).

O próximo passo é escolher os M estados utilizados no cálculo do estimador de forma que este se torne uma estimativa precisa do valor esperado do observável Q . Isto é realizado a partir de algumas observações sobre as propriedades da função de distribuição de probabilidades p_μ . Em primeiro lugar, se os M estados forem escolhidos ao acaso (todos com a mesma probabilidade), apenas uma fração muito pequena do espaço de fase será usada no cálculo do estimador. Isto pode ser visto no modelo de Ising bidimensional numa rede 100×100 , onde o sistema tem um total de $2^{10000} \approx 10^{3000}$ estados microscópicos e somente cerca de 10^{10} serão utilizados numa simulação típica. Outra situação diz respeito à contribuição dos estados visitados no cálculo do estimador, uma vez que o peso de Boltzmann

é uma função exponencial, ou seja, somente estados com energias próximas à do estado de equilíbrio² terão uma contribuição expressiva na soma e se os estados forem escolhidos todos com a mesma probabilidade, provavelmente o estado fundamental não será um dos selecionados para o cálculo do estimador³, o que fará com que este não seja adequado.

Uma forma de resolver este problema é fazer com que a função de distribuição de probabilidades escolha preferencialmente os estados que contribuem mais expressivamente no cálculo do estimador Q_M . Isto sendo possível, com um número não muito grande de estados obtém-se uma estimativa bastante precisa de $\langle Q \rangle$. A técnica de escolher somente os estados mais relevantes dentre os muitos possíveis se chama *amostragem por importância* e é fundamental na utilização da técnica de Monte Carlo.

2.3 Amostragem por importância

O fato dos sistemas reais terem um número muito grande de estados microscópicos faz com que o resultado das observações experimentais seja uma manifestação de somente uma parte dos estados do espaço de fase, notadamente aqueles que foram visitados durante a realização da experiência. Isto ocorre devido ao fato de que o tempo (estimado) que o sistema levaria para percorrer todo o espaço de fase é muito maior do que o tempo do procedimento experimental⁴. Esta observação é um indício de que o sistema está realizando uma espécie de amostragem por importância, o que fortalece a idéia da possibilidade de determinação das propriedades termodinâmicas de interesse, utilizando apenas uma pequena fração dos estados presentes no sistema e com isto preservando a semelhança entre a simulação e experimento.

Aparentemente, o sistema ao invés da amostragem com igual probabilidade para todos os estados (ensemble microcanônico), está realizando uma de acordo com a distribuição de

²Estado de equilíbrio é o estado termodinamicamente favorável para as dadas condições da simulação.

³A probabilidade de um dado estado ser escolhido ao acaso é inversamente proporcional ao número total de estados.

⁴Para um exemplo, veja a seção 2.2 da ref. [16].

probabilidade de Boltzmann (ensemble canônico), Eq. (2.2). A forma usual de reproduzir esta observação nas simulações é feita por meio da utilização de um algoritmo capaz de gerar, a partir de um dado estado, outros estados semelhantes de acordo com o seu peso de Boltzmann. Então, ao invés de escolher os estados de forma uniforme, fazemos isto de forma que um dado estado μ seja escolhido de acordo com a distribuição $p_\mu = Z^{-1}e^{-\beta E_\mu}$. Esta escolha fará com que a expressão para o estimador de Q , Eq. (2.4), seja

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}, \quad (2.5)$$

resultando em uma expressão mais simples onde os fatores de Boltzmann foram cancelados e não há referência explícita à função de partição. Esta expressão funciona muito melhor do que a Eq. (2.4), quando o sistema está passando a maior parte do tempo em um número pequeno de estados (por exemplo, próximos ao estado fundamental à baixas temperaturas), uma vez que são justamente estes estados que serão escolhidos mais frequentemente e que possuem pesos expressivos no cálculo do estimador.

Ainda é necessário um mecanismo que permita que cada estado escolhido tenha o seu peso de Boltzmann correto⁵. Isto é feito por meio do uso de *processos de Markov*.

2.3.1 Processos de Markov

Quando este tipo de processo (estocástico) é aplicado ao sistema no estado μ num dado tempo, gera o estado ν no tempo seguinte de forma que, partindo do mesmo estado inicial, nem sempre o mesmo estado final será gerado. A probabilidade do estado ν ser gerado a partir do estado μ é chamada de probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ e é caracterizada por depender somente das propriedades dos estados inicial e final, mas não do tempo. Isto significa que uma vez que o sistema esteja no estado μ a probabilidade do sistema gerar

⁵A idéia de escolher um estado a partir da distribuição uniforme e então utilizá-lo de acordo com o seu peso de Boltzmann não é uma solução para o problema pois, como já foi discutido, não resolve o problema de que o número de estados que serão utilizados como amostra na simulação é muito menor do que o número total de estados disponíveis ao sistema.

o estado ν é sempre a mesma, não importa o que tenha acontecido anteriormente. As probabilidades de transição estão sujeitas aos vínculos

$$P(\mu \rightarrow \nu) \geq 0, \quad \sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1, \quad (2.6)$$

pois a partir do estado μ , outro estado é gerado ou o sistema permanece no estado μ .

Numa simulação de Monte Carlo, é realizada uma seqüência de passos nos processos de Markov, dando origem a uma *cadeia de Markov* de estados. A partir desta cadeia pode-se obter a probabilidade de o sistema estar no estado ν no tempo t_n , $p_\nu(t_n)$, dado que este se encontrava num estado μ anteriormente, t_{n-1} ,

$$p_\nu(t_n) = p_\mu(t_{n-1}) P(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.7)$$

A chamada *equação mestra* considera a mudança desta probabilidade, $p_\nu(t_n)$, com o tempo (tratado de forma contínua ao invés de discreta)

$$\frac{dp_\nu(t)}{dt} = - \sum_{\mu} p_\mu(t) P(\nu \rightarrow \mu) + \sum_{\mu} p_\mu(t) P(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.8)$$

A Eq. (2.8) pode ser vista como uma “equação de continuidade”, uma vez que a probabilidade total é conservada ($\sum_{\nu} p_\nu(t) \equiv 1$ em todos os tempos para distribuições normalizadas) e que o primeiro e segundo termos da Eq. (2.8) representam a taxa com qual o sistema deixa o estado ν para outros estados e a taxa com a qual o sistema passa de um outro estado μ para o estado ν , respectivamente. A principal característica do processo markoviano pode ser vista na equação mestra: o conhecimento do estado do sistema no tempo t determina completamente a futura evolução temporal da distribuição de probabilidades associada a ele.

Os processos de Markov são necessários porque quando executados por um tempo bastante grande é possível gerar a partir deles uma sucessão de estados com as probabilidades

de acordo com a distribuição de Boltzmann (ou outra distribuição desejada). Para que isto ocorra outras duas condições devem ser satisfeitas, são elas: *balanço detalhado* e *ergodicidade*.

2.3.2 Balanço Detalhado

A condição de balanço detalhado garante que quando uma longa cadeia de Markov é realizada, a distribuição obtida é a distribuição de Boltzmann (ou a distribuição desejada). Uma vez que o sistema atinja o equilíbrio, as probabilidades do sistema ir para o estado μ e sair deste devem ser iguais, isto é

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu), \quad (2.9)$$

a qual pode ser reescrita, usando a Eq. (2.6), como

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.10)$$

Esta condição garante a existência de uma distribuição de equilíbrio, embora possam ocorrer ciclos limite [16]⁶ e a distribuição gerada pode não coincidir com a desejada. Para que isto não ocorra, uma condição adicional, mais restritiva que (2.9), é requerida sobre as probabilidades de transição,

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.11)$$

Esta é a chamada **condição de balanço detalhado** e nos diz que na média o sistema deve ir de μ para ν da mesma forma que ele vai de ν para μ . Esta condição garantirá que a cadeia de Markov irá gerar uma distribuição de probabilidades única para tempos longos (situação

⁶Ciclos limite ocorrem quando é necessário aplicar n vezes a matriz \mathbf{P} sobre o estado estacionário para que este seja um autovetor da equação em questão.

de equilíbrio). Como desejamos que a distribuição obtida seja a distribuição de Boltzmann, devemos escolher as probabilidades de transição entre os estados μ e ν de acordo com a condição

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.12)$$

Esta condição, juntamente com a Eq. (2.6), e com a condição de ergodicidade, fará com que a distribuição de probabilidades de equilíbrio do sistema exista, seja única e igual a distribuição de Boltzmann.

2.3.3 Ergodicidade

A condição de ergodicidade assegura que qualquer estado do sistema pode ser atingido a partir de qualquer outro via uma seqüência de processos de Markov. Esta condição permite que algumas das probabilidades de transição entre estados sejam zero, mas deve existir pelo menos um caminho (na cadeia de Markov) de probabilidades de transição diferentes de zero entre quaisquer dois estados do sistema. Se isto não ocorrer, um estado λ não poderá ser gerado a partir do estado inicial e a probabilidade do estado p_λ será zero e não o valor correspondente à distribuição de Boltzmann.

2.4 Taxas de aceitação

As Eqs. (2.6) e (2.12) permitem uma certa liberdade na escolha das probabilidades de transição. Usaremos esta possibilidade, escrevendo a probabilidade de transição como o produto de duas quantidades:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.13)$$

A quantidade $g(\mu \rightarrow \nu)$ é a *probabilidade de seleção* do estado final ν a partir do estado inicial μ . Enquanto que $A(\mu \rightarrow \nu)$ é a probabilidade (ou taxa) de aceitação desta escolha. Notamos

que a condição de balanço detalhado, Eq.(2.11), fixa somente a razão das probabilidades de transição, ou seja,

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)}. \quad (2.14)$$

Como a simulação deve explorar os diferentes estados do sistema, é fundamental que as taxas de aceitação assumam valores próximos à unidade, caso contrário o sistema permanecerá no mesmo estado grande parte do tempo. A solução para isto é considerar a maior das duas taxas igual a um e atribuir a outra o valor que satisfaça a Eq. (2.14), uma vez que a condição de balanço detalhado fixa somente a razão entre as duas, e não os seus valores individuais. Esta idéia deu origem ao algoritmo proposto por Metropolis et al. em 1953 [12].

2.5 Ensemble Canônico e o Algoritmo de Metropolis

Como já foi mencionado anteriormente a idéia da amostragem por importância é permitir que a simulação de Monte Carlo gere configurações com pesos de Boltzmann expressivos para o cálculo dos estimadores das quantidades de interesse. Nesta seção será mostrada a importância das condições de balanço detalhado na criação de um algoritmo para a simulação de Monte Carlo. Se o nosso algoritmo satisfizer as condições de balanço detalhado e ergodicidade, está garantido que a distribuição de probabilidades correta será gerada pela cadeia de Markov.

O ensemble canônico é caracterizado por ter a temperatura T , o número de partículas N e o volume V constantes. A função de partição configuracional para este sistema é⁷

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \quad (2.15)$$

onde $\Lambda = \sqrt{\hbar^2/(2\pi m k_B T)}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie e $U(\mathbf{r}^N)$ é

⁷Aqui estamos utilizando a função de partição para um sistema contínuo, contudo todos os resultados serão equivalentes para sistema discretos.

a energia potencial do sistema no estado descrito pelo vetor⁸ (no espaço de fase) \mathbf{r}^N . Da função de partição segue que a probabilidade de encontrar o sistema numa dada configuração descrita pelo vetor \mathbf{r}^N é proporcional ao peso de Boltzmann desta, ou seja,

$$p(\mathbf{r}^N) \propto \exp [-\beta U(\mathbf{r}^N)]. \quad (2.16)$$

As Eqs. (2.15) e (2.16) são as equações básicas para a simulação no ensemble canônico. Para que possamos deduzir as taxas de aceitação, primeiro precisamos escolher a função $g(\mu \rightarrow \nu)$. Em sistemas contínuos, isto é feito escolhendo-se aleatoriamente uma das partícula que compõem o sistema e deslocando-a um pouco em uma direção aleatória. Nos sistemas de spins, como o modelo de Ising, normalmente um spin é escolhido ao acaso e o seu estado é alterado. Em ambos os casos a probabilidade de ir da situação inicial para a final é a mesma de ir da final à inicial, o que faz com que as probabilidades de seleção se cancelem na Eq. (2.14). Com isto a razão entre as taxas de aceitação fica sendo

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \exp [-\beta(E_\nu - E_\mu)], \quad (2.17)$$

e seguindo a estratégia de fazer com que a maior das duas taxas tenha um valor unitário e que a outra seja determinada pela razão entre as duas, a expressão para a taxa de aceitação de alterarmos o sistema do estado μ para o estado ν no ensemble canônico pode ser escrita como

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \min [1, \exp [-\beta(E_\nu - E_\mu)]] . \quad (2.18)$$

Este procedimento (escolha do estado final e sua aceitação) escrito na forma da Eq. (2.18) é conhecido como algoritmo de Metropolis [12] e pode ser visto como o fato do sistema sempre aceitar o novo estado final se este minimizar a energia do sistema (esta condição faz com que a exponencial na taxa de aceitação seja maior do que um), caso contrário existe uma

⁸Um dado estado pode ser tanto caracterizado por um nome, como foi feito até então, ou pelas posições das partículas no espaço de fase descrito pelo vetor \mathbf{r}^N .

probabilidade (finita) do sistema ir para o estado de maior energia dependente do aumento da energia potencial e da temperatura do banho térmico.

O algoritmo de Metropolis devido a sua simplicidade foi aplicado em inúmeros trabalhos envolvendo a técnica de Monte Carlo. Exemplos de suas aplicações são encontrados em diversos livros texto sobre simulações [1, 14, 16–18]. Deve ser ressaltado que infelizmente muitas vezes o algoritmo de Metropolis não é o mais eficiente, e um algoritmo específico para o problema em questão é necessário.

2.6 Ensemble Grande Canônico

O ensemble grande canônico, diferentemente do canônico, é caracterizado pelo número variável de partículas, o qual é determinado pelo potencial químico⁹ μ , mantido fixo juntamente com a temperatura T e o volume V do sistema. Este ensemble foi utilizado no estudo de problemas de adsorção de gases por cristais e também na determinação das propriedades críticas da transição líquido-gás de um fluido [19]. A função de partição grande canônica pode ser escrita como

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] \quad (2.19)$$

de onde pode ser obtido o peso de Boltzmann de uma dada configuração descrita pelo vetor \mathbf{r}^N

$$p_{\mu, V, T} \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]. \quad (2.20)$$

Para a obtenção das taxas de aceitação é necessário determinar as probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$. Para o deslocamento de partículas a regra a ser utilizada é a mesma do ensemble canônico. A diferença do ensemble grande canônico é que este permite a troca de partículas com o reservatório de potencial químico μ , e basicamente duas possibilidades

⁹Não confundir com a notação para o estado μ antes utilizada.

devem ser analisadas: a inserção e a remoção de uma partícula no sistema. Será assumido que a probabilidade da tentativa de inserir ou remover uma partícula no sistema, a cada passo da simulação, será a mesma, ou seja

$$g(N \rightarrow N + 1) = g(N + 1 \rightarrow N) \quad (2.21)$$

o que faz com que (novamente) os fatores $g(\mu \rightarrow \nu)$ se cancelem na Eq. (2.14) e a razão das taxas de aceitação seja dada por

$$\begin{aligned} \frac{A(N \rightarrow N + 1)}{A(N + 1 \rightarrow N)} &= \frac{\exp[\beta\mu(N + 1)]V^{N+1} \exp[-\beta U(\mathbf{r}^{N+1})]}{\Lambda^{3(N+1)}(N + 1)!} \frac{\Lambda^{3N} N! \exp[\beta U(\mathbf{r}^N)]}{\exp(\beta\mu N)V^N} \\ &= \frac{\exp(\beta\mu)V}{\Lambda^3(N + 1)} \exp[-\beta[U(\mathbf{r}^{N+1}) - U(\mathbf{r}^N)]]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Um cálculo análogo pode ser realizado para a situação onde uma partícula é removida do sistema, o que resulta nas seguintes regras de aceitação para a inserção e remoção de partículas no sistema

$$A(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \frac{V e^{\beta\mu}}{\Lambda^3(N + 1)} \exp[-\beta[U(\mathbf{r}^{N+1}) - U(\mathbf{r}^N)]] \right] \quad (2.23)$$

e

$$A(N \rightarrow N - 1) = \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N e^{-\beta\mu}}{V} \exp[-\beta[U(\mathbf{r}^{N-1}) - U(\mathbf{r}^N)]] \right] \quad (2.24)$$

respectivamente.

Deve ser observado que a taxa de inserção de partículas quando a densidade é muito alta diminui muito, tornando-se extremamente baixa próxima à transição líquido-sólido [19]. Uma das vantagens deste ensemble é que a análise de tamanho finito (ver seção (2.7.5)) é bastante direta, fato que não ocorre no ensemble onde P é fixo e o volume do sistema pode variar. Este ensemble também é de fácil implementação e quando utilizado juntamente com a técnica de repesagem de histogramas, Apêndice A, tem se mostrado de grande utilidade

na determinação de curvas de coexistência por meio de simulações MC [20, 21].

2.7 Transições de fase e escala de tamanho finito

A maioria dos livros textos quando trata sobre transições de fases enfocam os sistemas que apresentam soluções analíticas. Porém, a grande utilidade do método de Monte Carlo é o estudo de transições de fase e a determinação de diagramas de fase quando uma solução analítica não está disponível para o sistema em questão. Mesmo que alguns métodos simples como aproximações de campo médio tenham algum sucesso na descrição de transições de fases, eles falham quantitativamente, não sendo capazes de reproduzir muitos dos fenômenos observados em experimentos e em simulações. Nas últimas décadas foi desenvolvido um ferramental para a compreensão e classificação das transições de fase, utilizando uma combinação dos (raros) resultados exatos conhecidos [13] e de abordagens numéricas e computacionais¹⁰.

Os exemplos de transições de fase mais usuais são as induzidas pela temperatura na fusão de sólidos e liquefação de gases.

2.7.1 Parâmetro de Ordem

As diferentes fases nas quais o sistema pode se encontrar, são caracterizadas por um **parâmetro de ordem**, o qual é nulo na fase desordenada e não nulo na fase ordenada e normalmente representa alguma simetria quebrada na transição. Por exemplo, no ferromagneto de Ising o parâmetro de ordem é a magnetização, na transição gás-líquido é a diferença de densidades entre as duas fases no ponto de transição, em cristais líquidos é o grau de ordem orientacional, etc. Os parâmetros de ordem podem ser quantidades tanto escalares quanto vetoriais, sendo que este fato reflete os tipos de simetrias envolvidas no

¹⁰Nesta situação os resultados exatos são de fundamental importância, pois permitem a comparação destes com os obtidos por meio dos métodos de aproximação numéricos desenvolvidos. Com isto é possível avaliar a ordem da precisão que o método numérico propicia.

sistema e terá conseqüências sobre a ordem da transição [22].

2.7.2 Comprimento de correlação

Mesmo na fase desordenada, existem regiões microscópicas no sistema onde as propriedades destas estarão correlacionadas. Estas regiões são tipicamente da ordem de algumas distâncias atômicas e definem o comprimento de correlação ξ do sistema. Em equilíbrio, as correlações são medidas por meio de uma função de correlação de dois pontos

$$\Gamma(r) = \langle \phi(0) \phi(r) \rangle, \quad (2.25)$$

onde r é a distância entre as partículas e ϕ é a quantidade cuja correlação está sendo medida. Esta função decai exponencialmente com a distância e o valor típico deste decaimento define numericamente o comprimento de correlação. O valor de ξ depende das condições as quais o sistema está sujeito, tais como temperatura e pressão.

2.7.3 Transições de primeira e segunda ordem

Pequenas modificações em quantidades como a temperatura e a pressão podem alterar as propriedades macroscópicas de um sistema. O ponto onde isto ocorre demarca a transição de uma fase para outra. Um possível mecanismo de transição é quando dois (ou mais) estados coexistem no ponto de transição de tal forma que as duas fases representam estados com propriedades físicas (macroscópicas) diferentes. Próximo ao ponto de transição, somente uma fase está presente e tem suas propriedades continuamente conectadas a uma das fases coexistentes e neste caso esperamos que diferentes propriedades físicas apresentem um comportamento descontínuo ao passarmos pelo ponto de transição e portanto, de uma fase para outra, como pode ser visto na parte inferior da Fig. (2.1a) para a energia interna do sistema. Tais transições são chamadas de *descontínuas*. São exemplos deste tipo de transição a fusão de sólidos tridimensionais e a condensação de um gás em líquido. Uma

característica importante apresentada por este tipo de transição é a presença de histerese, uma vez que a continuação de uma das fases na outra pode ser metaestável o que pode fazer com que o sistema leve um longo tempo para se ajustar à fase termodinamicamente estável. Na Fig. (2.1a) as propriedades dos estados metaestáveis estão indicadas por linhas tracejadas. Outros exemplos destas discontinuidades são mostrados na Fig. (2.2a) para a magnetização e para o calor específico, onde deve ser notada a diferença finita entre as grandezas nas diferentes fases. Nestas transições, o comprimento de correlação é finito.

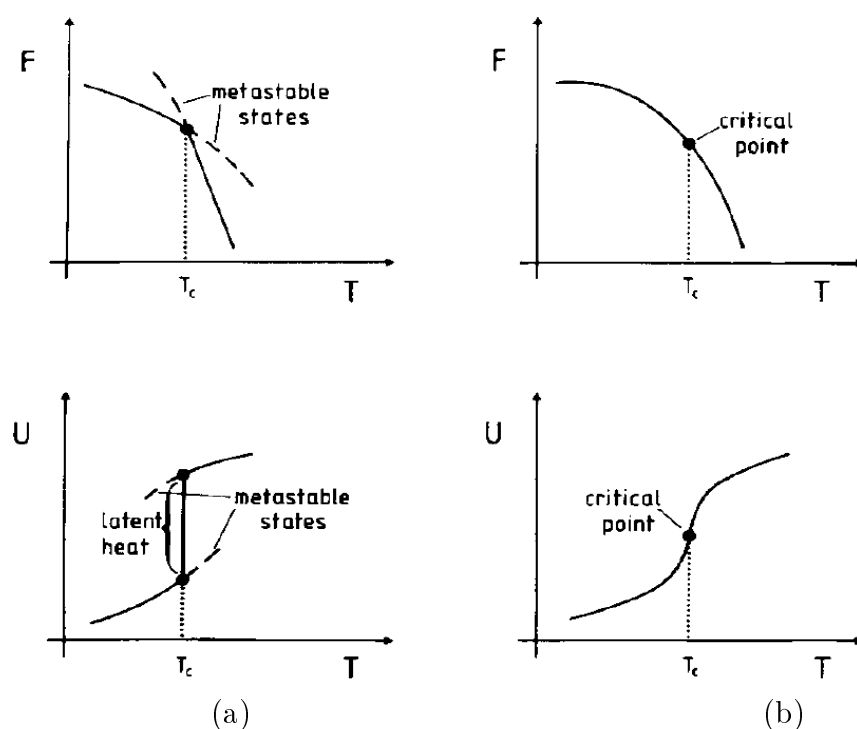


Figura 2.1: Comportamento da energia livre F e da energia interna U para transições de primeira (a) e de segunda ordem (b). No caso das transições de primeira ordem (a), existe uma discontinuidade na energia interna e estados metaestáveis. No caso das transições de segunda ordem (b), a energia interna é contínua no ponto crítico e as energias livres das diferentes fases se encontram tangencialmente neste ponto. O mesmo não ocorre em (a) onde existe uma diferença nas inclinações das energias livres no ponto de transição. Figura da Ref. [14]

Ehrenfest propôs uma forma de classificação para os diferentes tipos de transições de fase. Estas podem ser de primeira, segunda, ou ordem superior, dependendo se a primeira,

segunda, ou derivada superior da energia livre em relação à temperatura diverge no ponto de transição (ver por exemplo [23]). A magnitude do salto na transição não é importante para a sua classificação, com isto pode haver transições de primeira ordem mais “fortes” do que outras (o salto tem uma magnitude maior). É importante ressaltar que no ponto onde ocorre a transição de primeira ordem, as curvas da energia livre tanto da fase ordenada quanto da desordenada se cruzam com uma diferença finita nas suas inclinações e com isto existirão estados estáveis e metaestáveis numa certa região de temperatura, ver Fig (2.1a). Em contraste, na transição de segunda ordem as duas curvas de energia livre se encontram tangencialmente como pode ser visto na Fig (2.1b).

Contudo, a situação é bem diferente numa transição *contínua*, onde o comprimento de correlação se torna infinito no ponto de transição, denominado de ponto crítico. Neste ponto, as flutuações estão correlacionadas em todas as escalas de distâncias, o que força todo o sistema a estar em uma única fase crítica, ou seja, as diferentes fases assumidas pelo sistema são idênticas no ponto crítico. Estas transições são caracterizadas por um comprimento de correlação que diverge de forma contínua, enquanto as diferenças entre as fases de quantidades como a energia e a magnetização devem ir a zero continuamente no ponto crítico. Exemplos desta são as que ocorrem num ferromagneto na temperatura de Curie e no ponto crítico gás-líquido num fluido. Exemplos da divergência na segunda derivada da energia livre do sistema são mostrados na figura (2.2b) onde é possível observar que a magnetização é uma função contínua e que o calor específico apresenta uma divergência.

2.7.4 Comportamento crítico e seus expoentes

Inicialmente, o estudo das propriedades críticas de diferentes sistemas baseava-se na comparação dos vários resultados experimentais e na utilização de métodos aproximados, como as expansões em séries. Porém nas últimas décadas as simulações computacionais tornaram-se uma ferramenta muito importante. As transições de segunda ordem ocorrem numa dada temperatura chamada de temperatura crítica T_c , sendo esta diferente para cada sistema.

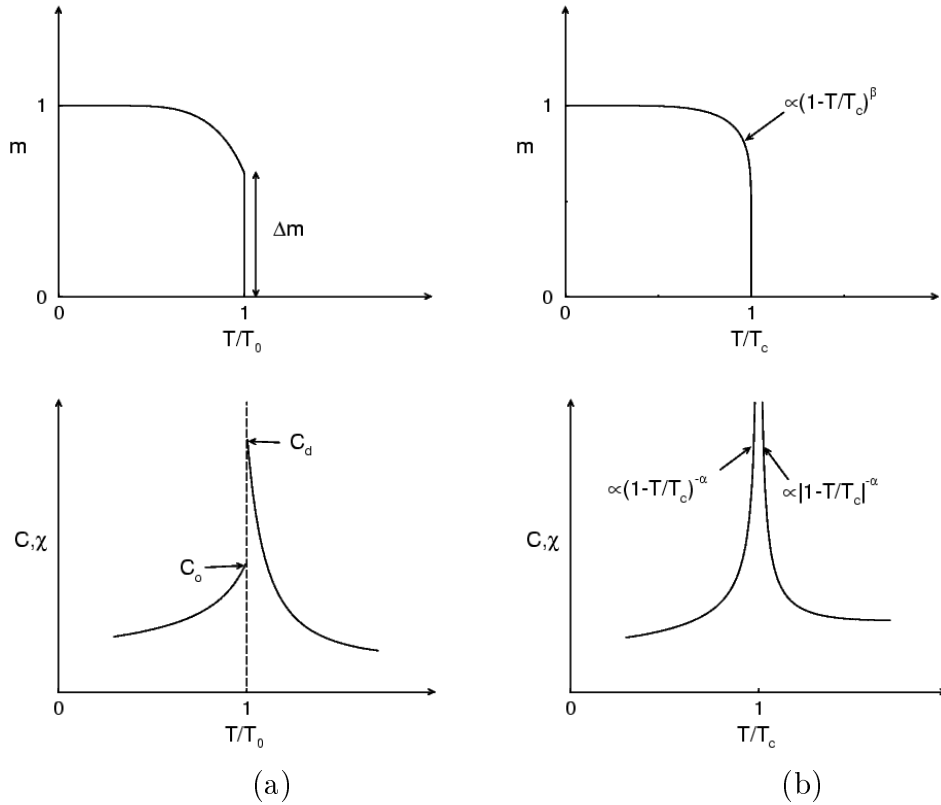


Figura 2.2: Comportamento típico das transições de primeira (a) e de segunda ordem (b). Nas transições de primeira ordem (a) tanto a magnetização quanto o calor específico são descontínuos no ponto de transição. É importante notar que existe uma diferença finita nestas quantidades entre as diferentes fases. Nas transições de segunda ordem (b), a magnetização é contínua no ponto de transição (temperatura crítica T_c) e tem o seu comportamento (na região crítica) descrito por uma lei de potência caracterizada pelo expoente β . Este tipo de transição apresenta uma divergência do tipo lei de potência no calor específico e na susceptibilidade, caracterizadas pelos expoentes α e γ respectivamente. Figura da Ref. [21].

Entretanto, diferentes sistemas podem ser relacionados medindo-se suas propriedades em função da distância a esta temperatura crítica ao invés do valor absoluto da temperatura, isto é, $t = |1 - T/T_c|$. Estes resultados experimentais juntamente com modelos exatamente solúveis e simulações mostram que as propriedades dos sistemas na região de transição (próxima à temperatura crítica) podem ser descritas por meio de leis de potência caracterizadas por determinados expoentes, conhecidos como *expoentes críticos*. Cada expoente caracteriza uma grandeza termodinâmica, como por exemplo, o expoente α descreve o comportamento crítico do calor específico, β do parâmetro de ordem, γ da susceptibilidade associada ao

parâmetro de ordem e ν do comprimento de correlação.

Por meio dos resultados para os modelos exatamente solúveis e o desenvolvimento da técnica do grupo de renormalização (ver a Ref. [24] para uma introdução ao tema), percebeu-se que argumentos de homogeneidade permitem a simplificação de expressões que contêm singularidades termodinâmicas, como o que ocorre com a energia livre em função do campo magnético h e da temperatura reduzida t . Para este sistema, podemos escrever a parte singular da energia livre como [24]

$$F_s = t^{2-\alpha} \mathcal{F}_0 \left(\frac{h}{t^{\frac{1}{2}(2-\alpha+\gamma)}} \right), \quad (2.26)$$

onde \mathcal{F}_0 é função da variável de escala $h/t^{(2-\alpha+\gamma)/2}$, não dependendo de t de forma independente. A partir da energia livre podemos obter as demais grandezas termodinâmicas como a magnetização, susceptibilidade e o calor específico. No ponto crítico, estas grandezas apresentam comportamentos tipo lei de potência,

$$m = m_0 t^\beta, \quad (2.27a)$$

$$\chi = \chi_0 t^{-\gamma}, \quad (2.27b)$$

$$C = C_0 t^{-\alpha}, \quad (2.27c)$$

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu}. \quad (2.27d)$$

Na obtenção destas expressões foram utilizadas as diversas relações entre os expoentes como a lei de escala de Rushbrooke $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$. Ressaltamos aqui a existência da lei de hiperescala $d\nu = 2 - \alpha$, a qual depende explicitamente da dimensão do sistema.

Muitas das propriedades de um sistema próximo a uma transição contínua são independentes dos detalhes microscópicos das interações entre as partículas. Os diferentes sistemas estão contidos num número pequeno de classes, cada qual caracterizada apenas por aspectos globais como as simetrias do hamiltoniano subjacente, número de dimensões espaciais,

presença de campos responsáveis pela quebra de simetria e alcance das interações. Sistemas que apresentam os mesmos expoentes estão na mesma classe de universalidade. Um exemplo deste fato é a presença na mesma classe de universalidade do modelo de Ising ferromagnético nas redes quadrada e triangular. Porém, para alguns sistemas a estrutura da rede e/ou presença de interações competitivas originam um comportamento diferente da classe de universalidade que seria esperada a partir de uma análise do hamiltoniano. Doman et al [25] estudaram a partir de considerações de simetria a adsorção de um filme de partículas em diversos substratos cristalinos e a partir desta análise predisseram as classes de universalidade de uma série de sistemas do tipo Ising/Gás de rede em duas dimensões.

Ressaltamos que as leis de potência obtidas para as propriedades críticas das várias quantidades termodinâmicas são válidas somente no limite $t \rightarrow 0$. Fora desta situação, termos adicionais são necessários constituindo a chamada *correção ao scaling*. Os expoentes de cada uma das expressões (2.27) são os mesmos quando a temperatura crítica é aproximada tanto pela fase desordenada quanto pela ordenada, mas o mesmo não é verdade para as amplitudes que caracterizam estas divergências.

2.7.5 Escala de tamanho finito (*Finite Size Scaling*)

As expressões para as divergências das quantidades (2.27) são válidas somente para sistemas no chamado “limite termodinâmico”. Sistemas de tamanho finito, como os que são utilizados nas simulações MC, **não** apresentam divergências e sim picos nas diferentes grandezas e as expressões das Eqs. (2.27) não são aplicáveis diretamente. Também notamos que a temperatura de transição de um dado modelo depende do tamanho do sistema simulado, assim como a largura e a altura dos picos observados nas derivadas da energia livre. Na figura (2.3) mostramos esquematicamente estas observações para a susceptibilidade.

Para a determinação dos diferentes comportamentos de escala em função do tamanho

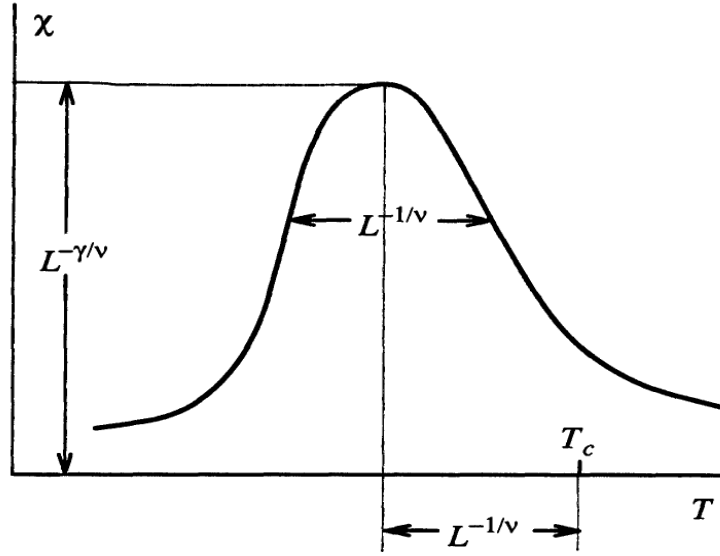


Figura 2.3: Efeitos de tamanho finito na susceptibilidade num sistema de lado L ($V = L^d$). O máximo tem um comportamento que escala com $L^{-\gamma/\nu}$, enquanto que a largura e a diferença da posição do máximo em relação a temperatura real de transição T_c escalam com $L^{-1/\nu}$. É importante notar que em sistemas de tamanho finito, não estão presentes divergências como as previstas pelas Eqs. (2.27).

do sistema, o seguinte *ansatz* para a parte singular da energia livre foi proposto [26]

$$F(L, T, h) = L^{-(2-\alpha)/\nu} \mathcal{F}_0(tL^{1/\nu}, hL^{(\gamma+\beta)/\nu}), \quad (2.28)$$

onde L é o tamanho linear do sistema e h é o campo externo. Usando esta expressão é possível mostrar que para um sistema de tamanho finito, as quantidades antes apresentadas, Eqs. (2.27), exibem o seguinte comportamento de escala

$$m = L^{-\beta/\nu} \mathcal{M}_0(tL^{1/\nu}), \quad (2.29a)$$

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \mathcal{X}_0(tL^{1/\nu}), \quad (2.29b)$$

$$C = L^{\alpha/\nu} \mathcal{C}_0(tL^{1/\nu}), \quad (2.29c)$$

$$\xi = L^{1/\nu} \mathcal{Z}_0(tL^{1/\nu}), \quad (2.29d)$$

e sua utilização é possível determinar os expoentes críticos para o sistema no limite termo-

dinâmico por meio dos resultados obtidos para os sistemas finitos. Para sistemas pequenos, correções a este comportamento de escala são necessárias.

Os comportamentos de escala das Eqs. (2.29) podem ser obtidos por meio de outro método mais intuitivo que permite esclarecer um pouco mais sobre o que acontece num sistema de tamanho finito. Este método será descrito via a sua aplicação na determinação das propriedades de escala de tamanho finito da susceptibilidade χ do parâmetro de ordem, ver Fig. (2.3). Nas simulações, a susceptibilidade é medida por meio das flutuações do parâmetro de ordem, ou seja,

$$\chi = \beta L^d [\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2]. \quad (2.30)$$

Primeiramente, expressamos as quantidades de interesse em termos do comprimento de correlação ξ . podemos expressar χ em termos do comprimento de correlação ξ utilizando a Eq. (2.27d),

$$\chi \sim \xi^{\gamma/\nu}, \quad (2.31)$$

na região crítica próximo ao ponto de transição. Notamos que em simulações realizadas em sistemas de tamanho finito, L , o comprimento de correlação será limitado ao tamanho do sistema, o que implicará em uma susceptibilidade também limitada, ou seja, estas grandezas não apresentam divergências em sistemas de tamanho finito. Normalmente, os sistemas apresentam duas escalas de comprimento bem definidas: o comprimento de correlação ξ que o sistema teria caso fosse infinito a temperatura t e a dimensão do sistema L . A presença destas duas escalas de comprimento sugere que as funções de escala dependam destas grandezas na forma L/ξ . Enquanto $\xi \ll L$, o valor obtido para χ será o mesmo do sistema infinito, porém a limitação será notada quando $\xi > L$. Ou seja,

$$\chi = \xi^{\gamma/\nu} \chi_0(L/\xi), \quad (2.32)$$

onde χ_0 é uma função adimensional, de uma única variável, que satisfaz

$$\chi_0(x) = \text{constante}, \quad \text{para } x \gg 1 \quad (2.33)$$

e

$$\chi_0(x) \sim x^{\gamma/\nu}, \quad \text{quando } x \rightarrow 0. \quad (2.34)$$

A forma da função χ_0 será determinada a partir das simulações.

A Eq. (2.32) contém as informações sobre o comportamento do sistema com L , porém nesta forma não é muito útil por depender de ξ cujo valor não conhecemos. Definimos a função de escala $\tilde{\chi}$ como

$$\tilde{\chi}(x) = x^{-\gamma} \chi_0(x^\nu), \quad (2.35)$$

a qual com a mudança de variáveis $y = x^\nu$ pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(y^{1/\nu}) &= y^{-\gamma/\nu} \chi_0(y), \\ \chi_0(y) &= y^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(y^{1/\nu}), \end{aligned}$$

usando $y = L/\xi$, obtemos a seguinte expressão para a Eq. (2.32)

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(L^{1/\nu}t) \quad (2.36)$$

onde a Eq. (2.27d) foi usada.

A Eq. (2.36) contém a função de escala desconhecida $\tilde{\chi}$, porém notamos que a Eq. (2.34) implica no seguinte comportamento de $\tilde{\chi}$

$$\tilde{\chi}(x) \rightarrow x^{-\gamma}(x^\nu)^{\gamma/\nu} = \text{constante} \quad \text{quando } x \rightarrow 0, \quad (2.37)$$

ou seja, $\tilde{\chi}$ é finita na origem (e também na região próxima a temperatura crítica). A

vantagem de obter a função de escala $\tilde{\chi}(x)$ é que ela será a mesma independentemente do tamanho do sistema e é este fato que nos possibilita usar a Eq. (2.36) no cálculo dos expoentes γ , ν e da temperatura crítica.

Tipicamente realizamos uma série de simulações MC para diferentes temperaturas na região crítica para sistemas de diferentes tamanhos e em cada uma destas simulações calculamos $\chi_L(t)$. Podemos rearranjar a Eq. (2.36) da seguinte forma

$$\tilde{\chi}(L^{1/\nu}t) = L^{-\gamma/\nu} \chi_L(t) \quad (2.38)$$

e obter várias estimativas para a função de escala $\tilde{\chi}$ para diferentes valores da variável de escala

$$x = L^{1/\nu}t \quad (2.39)$$

para cada tamanho de sistema. Como supostamente a função de escala deve ser a mesma para todos os sistemas, as várias estimativas devem coincidir umas com as outras, colapsando-se numa única função que nada mais é do que a própria função de escala $\tilde{\chi}$. Entretanto, o ponto crucial do método é que este colapso somente acontecerá se os valores corretos dos expoentes γ e ν forem utilizados na Eq. (2.38). Também deve ser notado que é necessário o uso do valor correto da temperatura crítica T_c na variável t .

Um exemplo deste tipo de cálculo é mostrado na Fig. (2.4) para a susceptibilidade magnética do modelo de Ising bidimensional. Foram realizadas cinco simulações, uma para cada tamanho de rede: 16,32,48,64,96; na temperatura crítica deste modelo¹¹, $T_c \sim 2.269$. Notamos que na Fig. (2.4), somente a rede de lado $L = 16$ não apresenta um colapso muito bom com os demais resultados das redes maiores. Neste colapso foram usados os expoentes do modelo de Ising, os quais são conhecidos exatamente: $\gamma = 7/8$ e $\nu = 1$. A temperatura do sistema infinito entre na variável x e o valor utilizado no colapso foi o mesmo em que as simulações foram realizadas: $T_c \sim 2.269$.

¹¹A razão para a escolha desta temperatura em particular será explicada no Apêndice A.

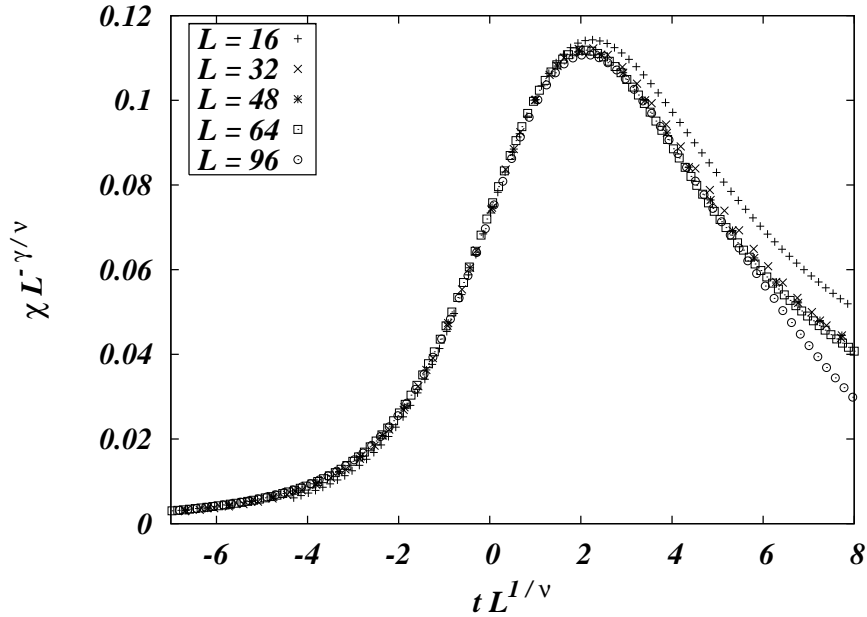


Figura 2.4: Colapso de dados da susceptibilidade magnética para o modelo de Ising 2D. Os pontos são os resultados repesados para cada tamanho de rede simulado, ver Apêndice A. Todas as simulações foram realizadas na temperatura crítica do sistema infinito, $T_c \sim 2.269$.

Este método é geral e pode ser estendido ao comportamento crítico do calor específico e do parâmetro de ordem. A partir destas duas quantidades, obtemos estimativas para os expoentes α , β e novas estimativas para ν e para a temperatura crítica T_c . As diferentes estimativas para ν e T_c devem resultar em valores consistentes entre si.

Como pode ser visto nos diferentes comportamentos de escala e nas relações entre os expoentes, repetidas vezes o expoente ν aparece como denominador na razão com outro expoente, como pode ser visto nas Eqs. (2.29) no caso do parâmetro de ordem e da susceptibilidade. Seria interessante obter uma forma de estimar ν independentemente dos outros expoentes. Uma possibilidade é através da derivada do logaritmo do parâmetro de ordem,

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln m = L^{1/\nu} \mathcal{H}(L^{1/\nu}t), \quad (2.40)$$

onde $\mathcal{H}(x) = \mathcal{M}'_0/\mathcal{M}_0$.

Uma conseqüência direta do fato das funções de escala de uma dada quantidade, Eqs. (2.29),

serem as mesmas para todos os tamanhos simulados, aparece ao observarmos o comportamento do seu ponto de máximo: o valor da variável de escala x onde ele está localizado, x_0 , deve ser o mesmo independente de L . Este ponto determina uma temperatura de transição diferente para cada tamanho e implica no seguinte comportamento de escala para a distância do ponto onde a transição é observada num sistema de tamanho finito e o no sistema termodinâmico:

$$x_0 = \frac{(T_c(L) - T_c)}{T_c} L^{1/\nu} \quad \rightarrow \quad T_c(L) = T_c(1 + x_0 L^{-1/\nu}). \quad (2.41)$$

Este fato será utilizado para a estimativa de $1/\nu$ por meio da susceptibilidade e da Eq. (2.40).

No caso das transições de primeira ordem, a descontinuidade na energia, presente no limite termodinâmico, será substituída por uma curva suave num sistema de tamanho finito bem equilibrado. As divergências tipo δ serão substituídas por picos deslocados do ponto de transição para o sistema infinito. Diversos trabalhos [21, 26, 27] mostram que as alturas dos picos crescem com o volume V do sistema e a largura, assim como o deslocamento, decrescem com $1/V$. Interessantemente a integral destas quantidades segue sendo da ordem da unidade assim como o que ocorre com a função delta. Sendo assim, utilizaremos a mesma forma de análise tanto para as transições de primeira quanto para as de segunda ordem. A diferença entre elas será o fato de que quando os expoentes forem equivalentes a um comportamento de escala com o volume do sistema, a transição será classificada como de primeira ordem e quando outros expoentes forem obtidos, a transição será contínua e pertencente a uma determinada classe de universalidade.

Capítulo 3

Gás de rede com exclusão de vizinhos

Há muito tempo, os gases de rede têm sido utilizados como base para modelos mais complexos na física estatística. O domínio de utilização destes vai desde fluidos simples [28] a vidros estruturais e materiais granulares [29]. O gás de rede mais simples é composto por partículas cujas posições são restritas aos vértices de uma rede, cada um podendo ser ocupado por somente uma partícula (interações do tipo caroço duro). Quando nenhum outro tipo de interação entre as partículas está presente, este sistema pode ser resolvido analiticamente e apresenta uma termodinâmica trivial e não há transições de fase (ver seção 1.1). Quando, além disto, há interações entre as partículas e seus vizinhos mais próximos, o sistema pode ser mapeado no modelo de Ising com campo externo e apresenta uma transição de primeira ordem terminando num ponto crítico. Uma situação que tem atraído bastante interesse é quando esta interação é repulsiva e de curto alcance, do tipo caroço duro - uma partícula em um sítio impede os sítios vizinhos de serem ocupados - uma vez que a este tipo de interação é atribuída a fusão em sólidos. Um exemplo desta situação é a que ocorre no congelamento de esferas duras em três dimensões, onde a única interação presente é a repulsão de caroço duro o que implica numa transição puramente entrópica, uma vez que a temperatura é irrelevante pois a energia de interação é infinita dentro da região de exclusão e nula fora desta. Surpreendentemente quando os primeiros vizinhos (1NN) são excluídos no gás de rede, uma

transição ordem-desordem é observada, entretanto esta transição é contínua, diferente do ocorrido com esferas duras. Este indicativo de que um sistema mais simples, tanto do ponto de vista computacional quanto para a aplicação de métodos de aproximação analíticos, pode servir como base para o entendimento de transições entrópicas ocorridas em sistemas reais, como os apresentados no Cap. 1, motiva o presente capítulo.

Estamos interessados em transições de fase que ocorrem em gases de rede com partículas que interagem via repulsão de caroço duro à medida que o tamanho da região de exclusão é estendido. Começamos com 1NN e aumentamos progressivamente a região de exclusão até quintos vizinhos (5NN). A fim de estudar as transições de fase, foram realizadas simulações no ensemble grande canônico, o qual foi escolhido por permitir flutuações na densidade do sistema, particularmente importantes uma vez que as flutuações térmicas estão ausentes nestes sistemas.

3.1 Exclusões, sub-redes e parâmetros de ordem

A camada de exclusão, ou seja, a região ao redor de uma dada partícula pode ser interpretada em termos de partículas com formas geométricas e que apresentam interações do tipo caroço duro entre si. Em todos os casos considerados neste capítulo, as partículas são equivalentes a quadrados duros paralelos de lado λ , inclinados ou não em relação a rede subjacente. O aumento da região de exclusão também corresponde a uma diminuição da célula da rede em direção ao limite contínuo. Como estes potenciais do tipo caroço duro permitem somente energias zero ou infinita, a temperatura não é um parâmetro relevante para a termodinâmica do sistema e este é dito *atérmico*. Como consequência, os únicos parâmetros independentes relevantes são o volume V e o potencial químico reduzido $\mu \equiv \beta\tilde{\mu}$, onde $\beta = 1/k_B T$ e $\tilde{\mu}$ é o potencial químico do reservatório de partículas. O valor de $\tilde{\mu}$ - variação média de energia no sistema quando uma partícula adicional é introduzida - controla o número médio de partículas dentro do volume. Como os sistemas em estudo são todos atérmicos, com a

finalidade de simplificar a nomenclatura, a partir de agora μ será referido como o “potencial químico”.

Estes sistemas normalmente apresentam uma transição de fase de uma fase de baixa densidade, tipo líquido, onde todos os sítios têm a mesma probabilidade de ocupação, para uma fase de alta densidade, cristalina, onde o sistema não é mais translacionalmente invariante. Então, todo o sistema pode ser convenientemente dividido em sub-redes que serão ocupadas distintamente na fase de altas densidades. Nesta seção serão apresentadas as diferentes regiões de exclusão, com a divisão em sub-redes correspondente. Com isto serão construídos os parâmetros de ordem relevantes para a descrição de cada caso, os quais assumem valores diferentes de zero quando o sistema passa da fase desordenada para a ordenada.

3.1.1 Exclusão de primeiros vizinhos (1NN)

O caso não trivial mais simples impede os primeiros vizinhos de uma partícula de serem ocupados. Como é mostrado na Fig. (3.1a), a rede pode ser dividida em duas sub-redes, onde cada sítio de uma sub-rede é cercado por sítios da outra sub-rede. Este sistema, também interpretado como quadrados duros (de lado $\lambda = \sqrt{2}$ e inclinados à 45°) ou como discos duros de raio $\sqrt{2}/2$ ¹, foi bastante estudado e aqui seus resultados são apresentados para que os diferentes casos de exclusão fiquem completos, permitir comparações com os demais casos e também para testar os algoritmos utilizados. Diferentes métodos foram usados para descrever as propriedades destes sistemas: expansões em séries [3, 30–33], métodos variacionais de *cluster* (*cluster variational methods*) [34], matriz de transferência [31, 35–44], grupos de renormalização [45, 46], simulações de Monte Carlo [47–54], rede de Bethe [31, 55–59], e mais recentemente teoria de funcionais de densidade [60]. Também há interesse nas propriedades matemáticas [4, 61, 62] e dinâmicas [8, 63–72] deste sistema. Esses estudos indicam que o sistema passa por uma transição de fase contínua pertencente a classe de universalidade do modelo de Ising, em $\mu_c \simeq 1.33$, onde a densidade é aproximadamente

¹Este sistema é chamado na literatura de *hard sphere lattice gas*.

$\rho = N/L^2 \simeq 0.37$. Deve ser notado que a densidade máxima possível para este sistema é $\rho = 1/2$. Em dimensões mais altas [45, 51, 52, 73–77] e em outras geometrias (ver [4] e referências ali presentes), o mesmo tipo de transição é observado, também pertencendo à classe de universalidade do modelo de Ising. Neste caso, a transição é de uma fase de baixa densidade, onde as duas sub-redes estão igualmente ocupadas, para uma de alta densidade, ordenada, onde a maioria das partículas ocupa somente uma das sub-redes (ver Fig. (3.1a)), isto é, um padrão do tipo tabuleiro de xadrez. Um parâmetro de ordem capaz de caracterizar esta transição é

$$q_1 = \frac{1}{\rho_{\text{MAX}}} \langle |\rho_1 - \rho_2| \rangle, \quad (3.1)$$

onde

$$\rho_i = \frac{1}{N} \sum_{j \in \mathcal{C}_i} \sigma_j, \quad i = 1, 2 \quad (3.2)$$

é a densidade na i -ésima sub-rede \mathcal{C}_i (o índice j varre todos os sítios nesta sub-rede), σ_j é a variável de ocupação do sítio j (assume o valor 1 quando o sítio está ocupado e 0 quando este está vazio), $\rho_{\text{MAX}} = 1/2$ é a densidade máxima de equilíbrio e $\langle \dots \rangle$ é a média de ensemble. No regime de baixa densidade (fase desordenada), $\rho_1 = \rho_2$ e $q_1 = 0$ no limite termodinâmico. Em densidades mais altas, uma das sub-redes será preferencialmente ocupada, resultando em um valor finito para o parâmetro de ordem. Para redes de tamanho finito, as partículas levam um número finito de passos para se moverem de uma sub-rede a outra, análogo a troca de sinal da magnetização no ferromagneto de Ising [14] observada em simulações de MC. Então, como não há uma sub-rede preferida, o valor absoluto na Eq. (3.1) é utilizado. É importante lembrar que a transição de fase só aparece no limite termodinâmico e para sistemas de tamanho finito o uso das técnicas da Seção 2.7.5 se faz necessário.

3.1.2 Exclusão de primeiros e segundos vizinhos (2NN)

Aumentando a região de interação, consideramos o caso em que cada sítio impede a ocupação de seus sítios primeiros e segundos vizinhos. Este intervalo de exclusão é equivalente a um

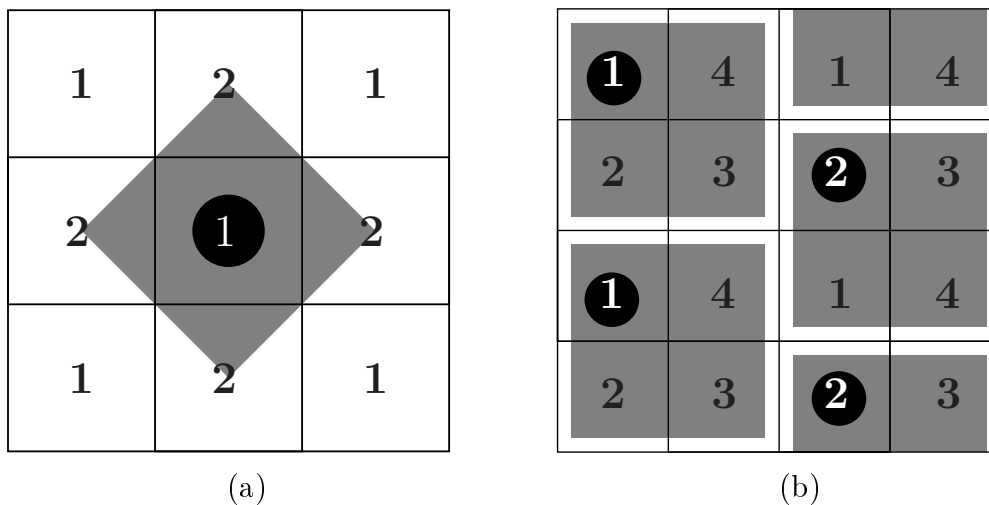


Figura 3.1: Divisão da rede para os casos 1NN (a) e 2NN (b), onde duas e quatro sub-redes são necessárias, respectivamente. O caso 1NN é equivalente a quadrados duros, não superponíveis, inclinados e de comprimento $\lambda = \sqrt{2}$, enquanto que $\lambda = 2$ para o caso 2NN. Os quadrados duros correspondentemente são mostrados em cinza.

quadrado duro de lado igual a dois espaçamentos da rede ($\lambda = 2$), como é mostrado na Fig. (3.1b) juntamente com a divisão conveniente em 4 sub-redes nomeadas de 1 a 4. Na figura é mostrado com um ponto escuro o sítio índice da partícula, em todos os casos deste trabalho²: canto superior esquerdo. Se uma partícula ocupar uma posição em uma dada sub-rede, digamos 1, os sítios companheiros das sub-redes 2, 3 e 4 estarão vazios. Com isto, a densidade máxima possível, correspondente ao estado de total ocupação da rede, é $\rho_{\text{MAX}} = 1/4$. Apesar desse sistema ter sido considerado muitas vezes nas últimas décadas [25, 31, 39, 42, 47, 58, 69, 78–89], às vezes como o limite de temperatura zero de um potencial de caroço mole [42, 47, 83, 88], características da transição de fase, como por exemplo sua ordem, localização e até a sua própria existência são dependentes do método ou aproximação utilizados. Na Tabela (3.1) são mostradas a densidade e o valor do potencial químico da transição obtidos usando vários métodos. Há muito pouca informação a respeito dos expoentes críticos desta transição, por exemplo, na Ref. [42] apenas o valor $\nu = 1.08$ foi obtido.

²Esta convenção é adotada para os sistemas compostos por quadrados duros que possuem alinhamento com a rede subjacente, ou seja, seus lados são múltiplos inteiros do espaçamento de rede.

Na fase de baixa densidade, o sistema se comporta como um fluido, não apresentando nenhuma ordem de longo alcance. À medida em que a densidade aumenta, o sistema apresenta uma transição da fase desordenada para uma fase ordenada, colunar [31, 42, 79, 82, 85], onde as colunas (linhas) com metade de sua ocupação intercalam com colunas (linhas) vazias: o sistema é ordenado ao longo de uma direção e fluido ao longo da outra. Como não há interação entre as partículas (além da exclusão), não há tendência para que ocorra um alinhamento entre partículas localizadas em colunas (linhas) vizinhas, ou seja, o sistema não apresenta uma fase sólida regular [90]. Como consequência, a configuração de empacotamento máximo não é unicamente definida, uma vez que cada coluna (ou linha, mas não ambas) pode ser transladada de um sítio da rede, o que introduz uma contribuição de ordem $\mathcal{O}(L)$ à entropia na densidade máxima. Em um sistema tridimensional, os casos $\lambda = 2$ e 2NN não são mais equivalentes e, interessantemente, nenhuma transição de fase foi encontrada no sistema composto por cubos duros com $\lambda = 2$ [77] na rede cúbica. Por outro lado, o sistema com exclusão de primeiros e segundos vizinhos em $d = 3$ apresenta uma transição de primeira ordem fraca [77]. Este sistema também foi estudado em outras redes, ver por exemplo Refs. [4, 91] e referências lá contidas.

A análise da forma como ocorre a ocupação das sub-redes no empacotamento máximo, nos permite escrever um parâmetro de ordem semelhante ao do caso 1NN, Eq. (3.1), capaz de descrever corretamente esta transição,

$$q_2 = \frac{1}{\rho_{\text{MAX}}} (\langle |\rho_1 - \rho_3| + |\rho_2 - \rho_4| \rangle). \quad (3.3)$$

Na fase fluida, todas as sub-redes estão igualmente ocupadas e $q_2 = 0$. O parâmetro de ordem é diferente de zero quando a simetria de ocupação entre as sub-redes é quebrada, ou seja, na fase colunar. Nesta fase, duas sub-redes estão preferencialmente ocupadas enquanto que as duas restantes apresentam densidades muito menores. Por exemplo, partículas podem estar localizadas principalmente nas sub-redes 1 e 2 (como na Fig. 3.1b), o que implica em

μ_c	ρ_c	Método	Ordem	Refs.
5.3	0.238	TM	cont	[79]
4	0.23	TM	(?)	[31]
2.846	0.202	Bethe	cont	[31]
–	–	séries	não	[31, 81]
–	–	TM	não	[81]
4.7	0.24	TM	cont (?)	[42, 86]
3.115	0.225	CVM		[82]
4.91	–	Interface	cont	[83]
3.889	0.222	CVM		[85]
		Bethe	primeira	[58]
2.406	0.191	DFT	cont	[89]
4.574	0.233	Monte Carlo	cont	este trabalho

Tabela 3.1: Potencial químico e valor da densidade na transição de cristalização, juntamente com a técnica utilizada e a ordem da transição obtida, para um gás de rede com exclusão de primeiros e segundo vizinhos (2NN), do qual a densidade de empacotamento máximo é $1/4$. O símbolo “?” é usado quando alguma incerteza é apresentada pelos autores. As diversas técnicas utilizadas são: matriz de transferência (TM), método variacional de cluster (CVM), expansões em séries de baixas e altas densidades, generalizações do método de Bethe, método da interface [92], teoria dos funcionais de densidade (DFT) e simulações de Monte Carlo (este trabalho). Deve ser notada a grande variação nos valores do potencial químico na transição encontrados nestes diferentes trabalhos.

as sub-redes 3 e 4 estarem praticamente vazias.

3.1.3 Exclusão de primeiros, segundos e terceiros vizinhos (3NN)

O caso 3NN tem a sua região de exclusão estendida até terceiros vizinhos. Como pode ser visto na Fig. (3.2), este sistema pode ser pensado tanto como pentâmeros duros em forma de cruz [93] quanto como quadrados levemente inclinados com $\lambda = \sqrt{5}$. Este sistema foi estudado anteriormente por meio de expansões em séries [31, 94], métodos variacionais de clusters e matriz de transferência [31, 39, 40, 94–97], método de Bethe [31], e todos estes trabalhos concordam que em altas densidades, o sistema apresenta uma transição de primeira ordem para uma estrutura ordenada duplamente degenerada [98], estas duas configurações sendo relacionadas por quiralidade, ver figuras (3.2b) e (3.2c). Isto é refletido nas duas pos-

síveis formas de definir as sub-redes para descrever a quebra de simetria: para cada um dos possíveis estados fundamentais **enantiomorfos**, há uma denominação (chamadas A e B) de tal forma que todas as partículas pertencem a somente uma sub-rede (ver, por exemplo, Fig. (3.2a) e (3.2b)).

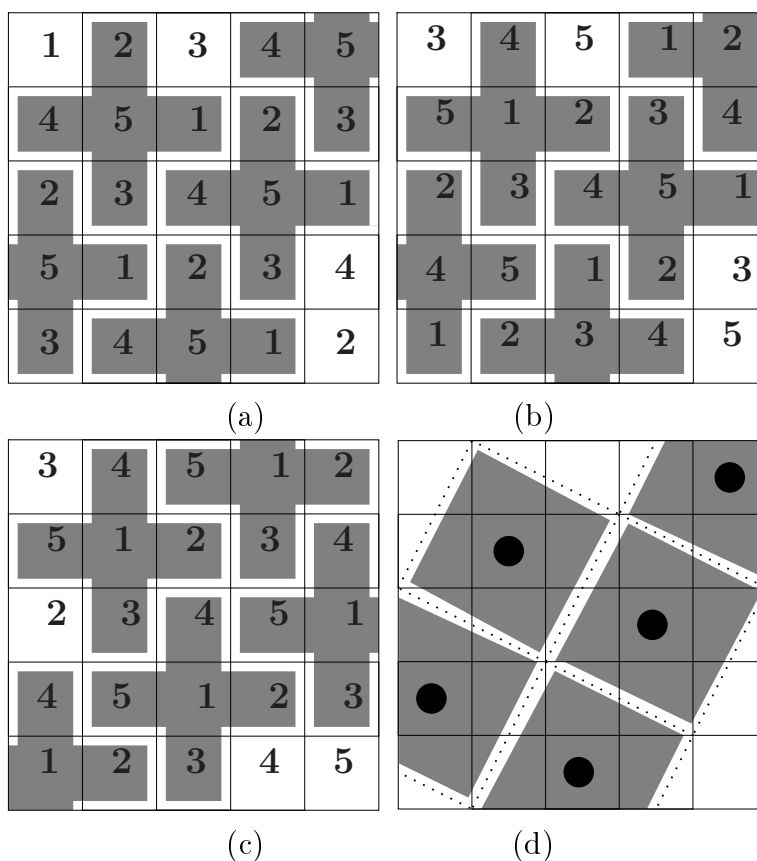


Figura 3.2: Duas denominações possíveis para as sub-redes no caso 3NN - figuras (a) e (b). Para a mesma densidade (alta) em (a) todas as partículas estão na mesma sub-rede (5 neste exemplo), enquanto que em (b) todas as sub-redes estão igualmente ocupadas. Para a denominação (b), a figura (c) mostra outra configuração onde as partículas ocupam somente uma sub-rede. Nota-se que as configurações (de empacotamento máximo) mostradas em (b) e (c) são quirais, no sentido que as duas são relacionadas por reflexão, uma sobre a outra, em relação a diagonal esquerda-direita da rede. O problema de exclusão pode ser formulado tanto em termos de partículas em forma de cruz (mostradas em cinza) quanto em termos de quadrados duros inclinados de lado $\lambda = 2\sqrt{2}$ (d).

Para uma dada configuração, como não sabemos *a priori* qual das denominações será

mais relevante, medimos a seguinte quantidade para cada uma delas:

$$q_A = \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^5 |\rho_i^A - \rho_j^A| \quad (3.4)$$

e o equivalente para a denominação B. ρ_i é dado pela Eq. (3.2) para a denominação escolhida. Esta quantidade é igual a zero para as duas denominações na fase fluida, onde as sub-redes estão igualmente ocupadas, enquanto que apresenta um valor finito, para uma das denominações, acima da densidade crítica. O parâmetro de ordem correspondente é a diferença destas duas medidas

$$q_3 = \frac{1}{4\rho_{\text{MAX}}} \langle |q_A - q_B| \rangle. \quad (3.5)$$

O fator $1/4$ se deve ao fato de que cada densidade aparece 4 vezes na definição da Eq. (3.4). Novamente, o parâmetro de ordem é uma extensão natural de q_1 e q_2 . Na densidade de empacotamento máximo, $\rho_{\text{MAX}} = 1/5$, $q_A = 4\rho_{\text{MAX}}$ e $q_B = 0$ (ou vice-versa): a primeira denominação é tal que todas as partículas estão na mesma sub-rede, enquanto que na segunda denominação todas as sub-redes têm a mesma densidade. Nos dois casos, entretanto, $q_3 = 1$.

3.1.4 Exclusão até quartos vizinhos (4NN)

O próximo caso considera a região de exclusão até quartos vizinhos (4NN). Como pode ser visto nas Figs. (3.3a) e (3.3b), este caso é equivalente a quadrados duros inclinados de lado $\lambda = 2\sqrt{2}$. Nisbet e Farquhar [96] estudaram este sistema por meio do método da matriz de transferência e concluíram que a transição é contínua ou de primeira ordem muito fraca. A configuração de empacotamento máximo é similar a do caso 1NN, Fig. (3.3a), porém menos densa, $\rho_{\text{MAX}} = 1/8$. É importante notar que esta configuração não é única, analogamente ao caso 2NN, as colunas (inclinadas neste caso), são independentes e podem deslizar ao longo da diagonal. Fato semelhante não ocorre nos casos 1NN e 3NN, já que nestes a camada de

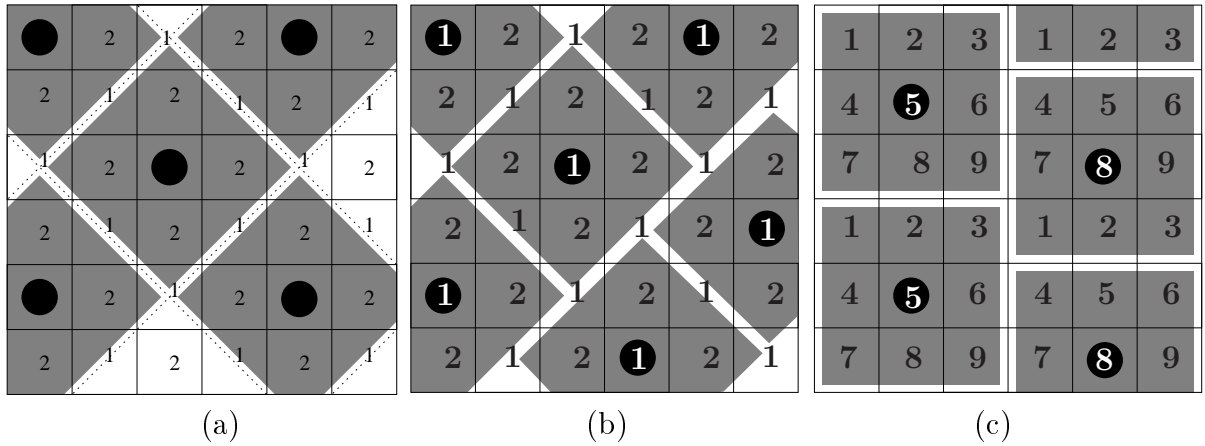


Figura 3.3: Divisão em sub-redes para a exclusão até a (a) quarta camada de vizinhos. (b) Outra possível configuração de empacotamento máximo do 4NN. (c) Exclusão até a quinta camada de vizinhos. São equivalentes a quadrados duros com $\lambda = 2\sqrt{2}$ and 3, respectivamente.

exclusão é tal que as diagonais não podem se mover independentemente em relação umas as outras implicando em um alinhamento dos quadrados na formação de um sólido “regular”. Então, o parâmetro de ordem 4NN deve ser insensível a estes deslocamentos diagonais de toda coluna (inclinada) e isto pode ser feito com uma divisão em sub-redes como no caso 1NN, já que este deslocamento não altera a sub-rede ocupada pela partícula, e a transição pode ser analisada por meio do mesmo parâmetro de ordem Eq. (3.1).

3.1.5 Exclusão até quintos vizinhos (5NN)

O último caso estudado é um gás de rede composto por quadrados duros de tamanho linear igual a três espaçamentos da rede, $\lambda = 3$. Em termos de camadas de exclusão, este caso é equivalente a excluir todos os sítios até os quintos vizinhos (5NN) de um dado sítio da rede, como é mostrado na Fig. (3.3c). A configuração de empacotamento máximo não está definida unicamente, semelhante ao que acontece no caso 2NN ($\lambda = 2$), e sua densidade é $\rho_{\text{MAX}} = 1/9$. No caso tridimensional, este sistema (cubos de lado igual a três espaçamentos da rede $\lambda = 3$, já que em 3D este caso não é equivalente ao 5NN) passa por uma transição de primeira ordem fraca à medida que a densidade aumenta [77]. A correspondente divisão

das sub-redes é análoga a do caso 2NN, porém, nove sub-redes são necessárias. O parâmetro de ordem pode ser escrito como

$$q_5 = \frac{1}{2\rho_{\text{MAX}}} (\langle |\rho_1 - \rho_5| + |\rho_1 - \rho_9| + |\rho_5 - \rho_9| + |\rho_2 - \rho_6| + |\rho_2 - \rho_7| + |\rho_6 - \rho_7| \rangle) \quad (3.6)$$

$$+ \langle |\rho_3 - \rho_4| + |\rho_3 - \rho_8| + |\rho_4 - \rho_8| \rangle \rangle \quad (3.7)$$

onde ρ_1 , ρ_5 e ρ_9 são as densidades dos sítios localizados na diagonal de um quadrado de lado igual a três espaçamentos da rede, o qual é mostrado na Fig. (3.3c).

3.2 Resultados

No estudos dos gases de rede descritos na seção anterior, utilizamos simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico (ver Cap. 2). Neste tipo de simulação são permitidos três tipos de tentativa de movimentos: deslocamento, inserção e remoção de partículas [17]. Durante cada simulação o potencial químico μ é mantido fixo, enquanto o número de partículas flutua dentro do sistema de volume V . As simulações são feitas em dois estágios: primeiramente, várias rodadas rápidas são executadas com a finalidade de localizar a região crítica do sistema; posteriormente, uma única rodada longa é realizada para o valor estimado do potencial químico para a transição. A partir da série temporal desta rodada longa e utilizando a técnica de repesagem de histogramas (descrita com detalhes no Apêndice A), os observáveis termodinâmicos relevantes são determinados com grande precisão ao longo da região crítica. Com a finalidade de testar a validade da extrapolação realizada ao longo da região crítica, rodamos outras simulações para diferentes valores de μ . Ressaltamos que os movimentos de difusão são realizados explicitamente com a finalidade de auxiliar que o sistema atinja densidades mais altas, não ficando preso em estados metaestáveis em densidades mais baixas. Este fato ocorre quando o potencial químico é alto, o que implica numa

baixa probabilidade de remoção de uma partícula (ver seção 2.6) e a sucessiva inserção na posição desejada.

3.2.1 1NN

No caso de exclusão de primeiros vizinhos, a mudança na densidade na transição é bastante sutil, o ponto de inflexão só pode ser percebido nas maiores redes simuladas, como pode ser observado na Fig. (3.4). A transição é muito mais evidente quando analisada por meio do

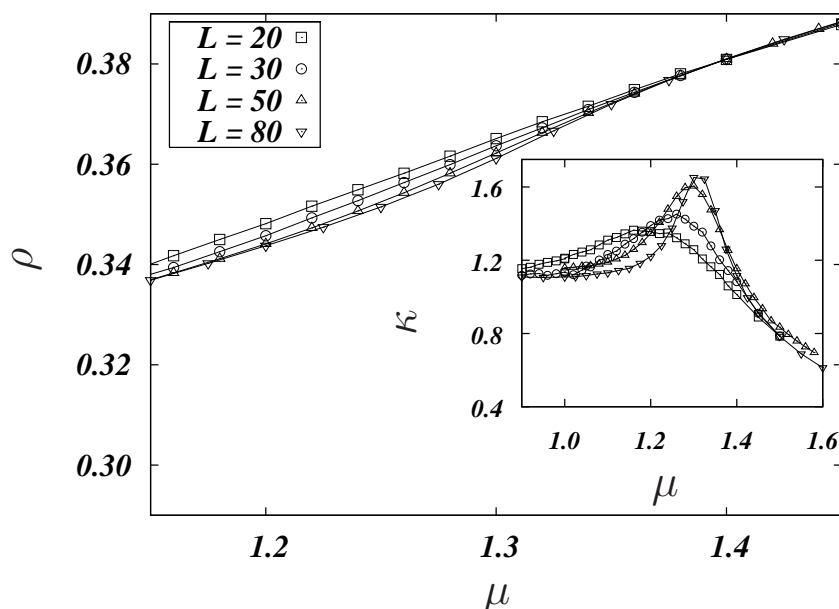


Figura 3.4: Densidade ρ como função do potencial químico μ para o caso de exclusão 1NN para diferentes tamanhos de rede usados na simulação. A inflexão no ponto de transição ($\mu_c \simeq 1.33$) é bastante pequena, sendo somente notada para sistemas grandes. Detalhe: compressibilidade κ como função do potencial químico.

parâmetro de ordem, Eq. (3.1). Na Fig. (3.5) é facilmente perceptível o aumento de q_1 , para todos os tamanhos de rede, desde valores baixos (fase fluida) até valores próximos a unidade (padrão tabuleiro de xadrez). Na região crítica, os histogramas tanto para q_1 quanto para ρ não apresentam dois picos nas respectivas distribuições. Somado a este fato, as rodadas preliminares não apresentaram sinais claros de histerese, o que nos leva a concluir que o comportamento de q_1 é característico de uma transição de fase contínua, de segunda ordem,

e portanto, todas as curvas para os diferentes tamanhos podem ser colapsadas em uma curva universal \mathcal{M}_0 , como é mostrado no detalhe da Fig. (3.5), sendo o comportamento de escala descrito pela Eq. (2.29b). Em acordo com os estudos prévios para este sistema [3,66],

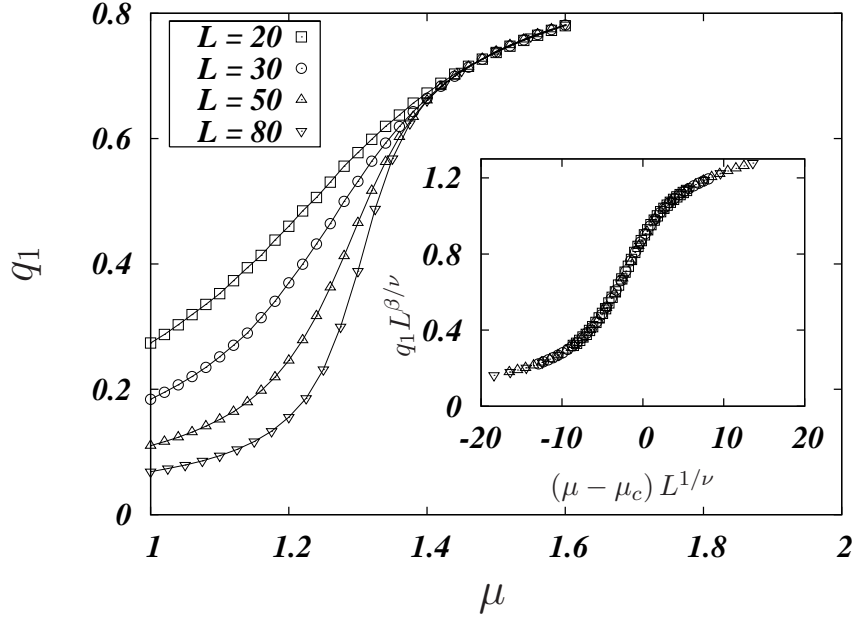


Figura 3.5: Parâmetro de ordem q_1 , Eq. (3.1), como função do potencial químico μ , para o caso de exclusão 1NN para diferentes tamanhos de rede, juntamente com o colapso dos dados (detalhe). Os expoentes críticos usados no colapso são os do modelo de Ising bidimensional, $\nu = 1$ and $\beta = 1/8$.

esta transição ocorre em $\mu_c \simeq 1.33$, correspondendo a $\rho_c \simeq 0.37$, e pertence a classe de universalidade do modelo de Ising em duas dimensões, com expoentes $\nu = 1$ e $\beta = 1/8$, os quais foram utilizados no colapso da Fig. (3.5).

Outra quantidade de interesse, mostrada na Fig. (3.6), é a susceptibilidade *staggered*, Eq. (2.30), a qual mede as flutuações do parâmetro de ordem. Percebemos um estreitamento e um aumento na altura do pico arredondado próximo ao ponto de transição, assim como o deslocamento deste para valores maiores do potencial químico à medida que o tamanho do sistema é aumentado. Novamente, todas as curvas podem ser colapsadas em uma curva universal, \mathcal{X}_0 , cujo comportamento de escala é dado pela Eq. (2.29c), como é mostrado no detalhe da Fig. (3.6). Novamente, os expoentes obtidos (e usados no colapso) são os do

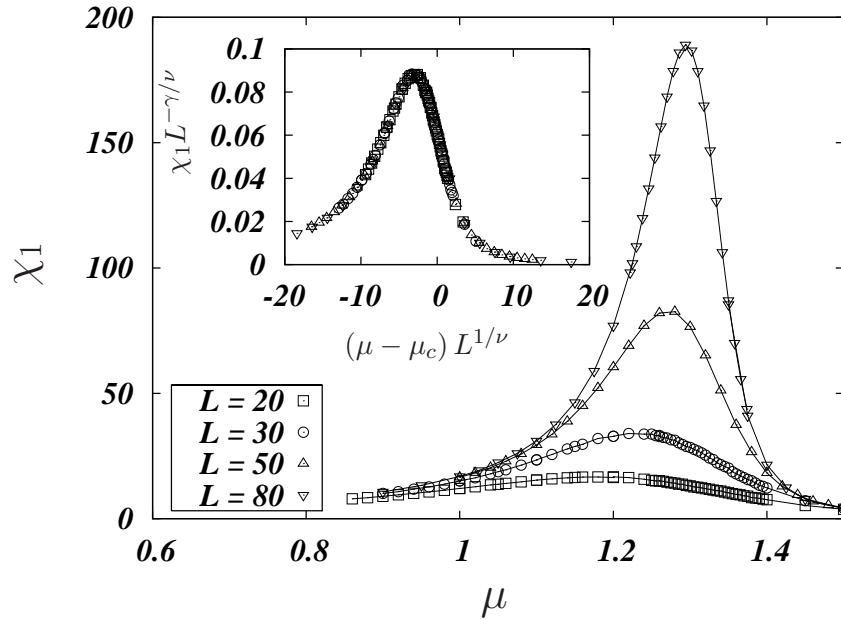


Figura 3.6: Flutuações do parâmetro de ordem χ_1 , como função do potencial químico μ , para o caso 1NN para diferentes tamanhos de rede. No detalhe, o correspondente colapso de dados é mostrado usando os expoentes críticos do modelo de Ising bidimensional, $\gamma = 7/4$ and $\nu = 1$.

modelo de Ising 2D, $\gamma = 7/4$ e $\nu = 1$. Muito menos claras são as flutuações na densidade, isto é, a compressibilidade κ , como mostrada no detalhe da Fig. (3.4). Apesar do pico aumentar com L , os tamanhos considerados ainda são pequenos para que informações úteis sejam obtidas a partir do colapso dos dados. É esperado que o máximo da compressibilidade aumente com o logaritmo de L ($\alpha = 0$).

3.2.2 2NN ($\lambda = 2$)

Analogamente ao caso anterior, é bastante difícil perceber a transição ordem-desordem analisando somente o comportamento da densidade como função do potencial químico. Na região crítica, somente para os maiores sistemas simulados é possível perceber a inflexão na curva, como pode ser visto na Fig. (A.6), e também notamos que a variação na densidade é cerca de uma ordem de magnitude menor do que a do caso 1NN, Fig. (3.5). Sendo assim, novamente o uso do parâmetro de ordem se faz importante na descrição desta transição.

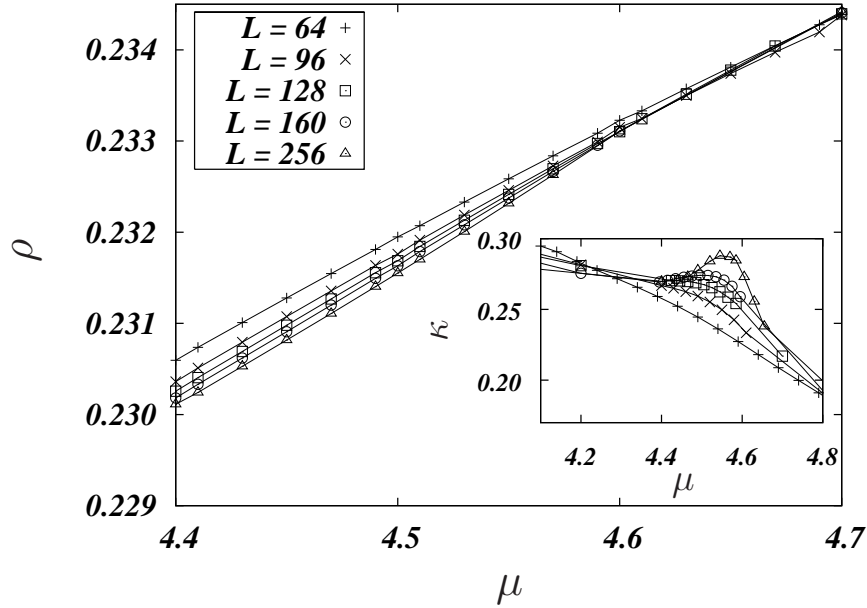


Figura 3.7: Densidade como função do potencial químico e de diferentes tamanhos de rede, para o gás de rede 2NN na região onde um ponto de inflexão aparece (o qual somente pode ser notado nas maiores redes). Detalhe: compressibilidade κ na região onde a transição é encontrada. Apenas para os maiores tamanhos simulados é que o máximo pode ser notado.

Na Fig. (3.8) é mostrado q_2 , Eq. (3.3), em função do potencial químico, e notamos que este apresenta um crescimento pronunciado entre $\mu = 4$ e 5 , indicando que o sistema entra numa fase ordenada (colunar) a partir da fase fluida. A existência, localização, ordem e expoentes desta transição têm sido tema de sucessivos estudos na literatura nas últimas décadas, como pode ser visto pela grande variação de valores na Tabela (3.1) e pela falta de estimativas para os expoentes críticos. Os histogramas acumulados ao longo das simulações tanto para o parâmetro de ordem quanto para a densidade não apresentam dois (ou mais) picos na distribuição que pudessem indicar a coexistência de duas (ou mais) fases. Este fato juntamente com a ausência de sinais de descontinuidades, Figs. (A.6) e (3.8), e de histerese nestas grandezas, até mesmo nos maiores sistemas simulados, são fortes indicativos que esta transição é contínua, em acordo com a maioria dos trabalhos anteriores.

De fato, os dados para q_2 podem ser colapsados em uma curva universal \mathcal{M}_0 , Eq. (2.29b), a partir da qual obtemos que a transição está localizada em $\mu_c \simeq 4.574$, e é caracterizada

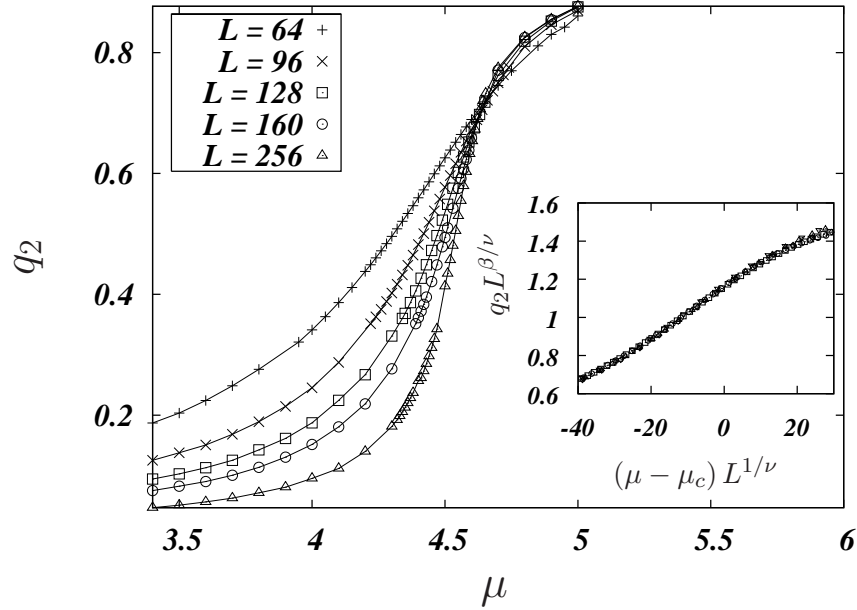


Figura 3.8: Parâmetro de ordem para o caso 2NN, Eq. (3.3), como função do potencial químico para diferentes tamanhos de rede. Pequenos valores de q_2 assinalam que o sistema é translacionalmente invariante, característica da fase líquida. Por outro lado, para valores de q_2 próximos à unidade o sistema se encontra numa fase colunar (ver texto). Detalhe: colapso dos dados numa curva universal, com os expoentes do modelo de Ising 2D $\nu = 1$ e $\beta = 1/8$.

pelos expoentes $\beta/\nu = 0.125$, e $\nu = 0.94$. Notadamente, β/ν tem o valor (exato) do modelo de Ising, $1/8 = 0.125$. Apesar de ν ser um pouco menor do que o valor do modelo de Ising, obtemos um colapso de boa qualidade usando $\nu = 1$ e, como será visto posteriormente, está de acordo com as outras estimativas obtidas para este expoente. A densidade, medida para diversos tamanhos de sistemas em μ_c ou na posição do máximo do pico da susceptibilidade, extrapola, quando $L \rightarrow \infty$, para $\rho_c = 0.233$. O valor obtido para μ_c é compatível com o ponto de cruzamento do cumulante de Binder para o parâmetro de ordem e com a posição extrapolada do máximo da susceptibilidade, Fig. (3.9), $\mu_c \simeq 4.578$.

Também foram medidas as flutuações associadas com o parâmetro de ordem e com a densidade, isto é, a susceptibilidade *staggered*, Eq. (2.30), e a compressibilidade κ , respectivamente, como função do potencial químico. Os resultados são mostrados nas Figs. (3.10) e no detalhe da Fig. (A.6). Em ambos os casos, à medida que o tamanho do sistema au-

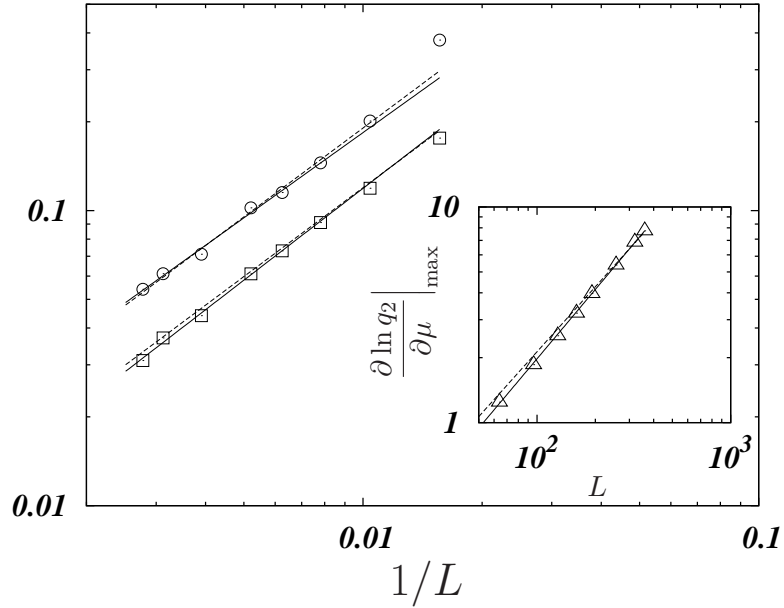


Figura 3.9: Diferentes estimativas para o expoente ν (2NN): a posição do máximo da Eq. (2.40) (curva superior) e da susceptibilidade χ_2 (curva inferior), a qual é deslocada como $L^{-1/\nu}$, em função de L . As linhas sólidas são ajustes tipo lei de potência os quais não levam em consideração os tamanhos menores, dos quais obtemos $\nu = 1.042$ e $\nu = 0.968$, respectivamente. Estes valores estão bem próximos ao valor exato do modelo de Ising 2D, $\nu = 1$, como pode ser visto pelos ajustes quando o expoente tem seu valor mantido fixo neste valor (linhas tracejadas). Também podemos obter do ajuste da posição do máximo da susceptibilidade uma estimativa independente para o ponto de transição: $\mu_c \simeq 4.578$. Detalhe: altura do máximo da Eq. (2.40), aumentando com $L^{1/\nu}$, como função de L . Novamente a linha tracejada é o ajuste com $\nu = 1$, enquanto que a linha sólida é o melhor ajuste com $\nu = 0.937$.

menta, as curvas se tornam menos largas e mais altas. Entretanto, o máximo de κ_2 só se torna perceptível para as maiores redes simuladas e com isto não é possível a obtenção de informações úteis a partir da sua forma de escala, ao menos para os tamanhos de rede aqui simulados. O deslocamento da posição do máximo de χ_2 em relação a μ_c se comporta como $L^{-1/\nu}$ (da mesma forma que a posição do máximo da Eq. (2.40), de onde ν pode ser estimado, como mostrado na Fig. (3.9). Também podemos obter ν a partir da altura do pico da Eq. (2.40), uma vez que este aumenta com $L^{1/\nu}$. O valor obtido para o expoente ν em ambas estimativas é bastante próximo ao valor de Ising, ver mais detalhes na legenda da Fig. (3.9). Estes valores obtidos nos levam a conjecturar que o valor exato deve ser o do modelo de

Ising, $\nu = 1$. Para a obtenção do expoente γ usamos as propriedades de escala vistas na seção 2.7.5, ou seja, a altura do pico de χ_2 aumenta com $L^{\gamma/\nu}$, e seu ajuste aos dados resulta em $\gamma/\nu = 1.755$ (detalhe inferior da Fig.(3.10)), possibilitando um ótimo colapso de dados como pode ser visto no detalhe superior da Fig. (3.10). O valor obtido a partir da análise de tamanhos finitos para os dados da simulação resulta, novamente, em um valor muito próximo ao valor conhecido exatamente para o modelo de Ising, $\gamma/\nu = 7/4 = 1.75$. Estas observações nos levam a concluir que o gás de rede com exclusão 2NN está na mesma classe de universalidade do modelo de Ising. Este é um fato bastante notável, ao considerar-se que as simetrias do estado fundamental e do parâmetro de ordem são bastante diferentes das presentes no modelo 1NN.

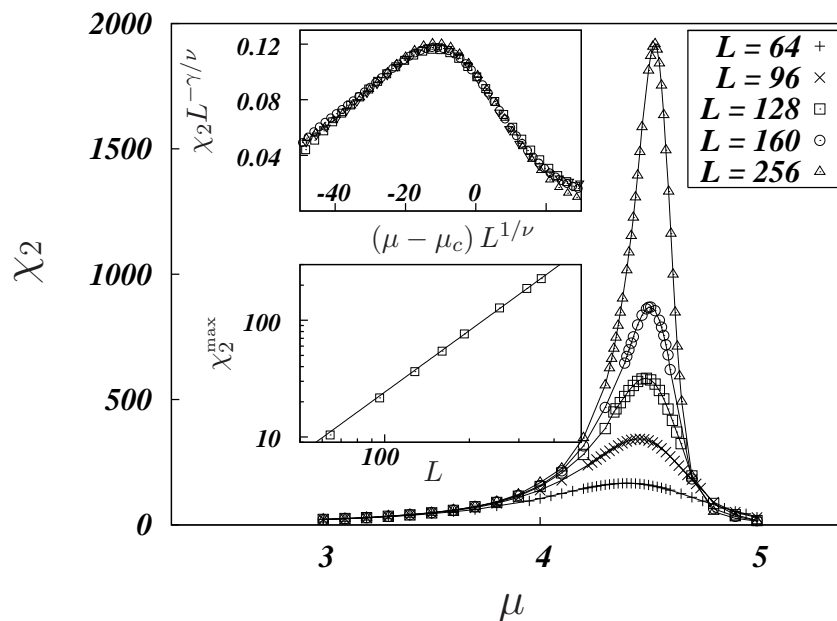


Figura 3.10: Susceptibilidade *staggered* χ_2 como função de μ para diversos tamanhos de rede. Detalhe: colapso dos dados numa curva universal obtido utilizando-se os expoentes $\gamma = 7/8$ e $\nu = 1$.

3.2.3 3NN

O gás de rede com exclusão 3NN é importante uma vez que apresenta, diferentemente dos casos anteriores, uma transição de primeira ordem, mostrando com isto que a natureza da transição é dependente da região de exclusão. Recentemente, Eisenberg e Baram [97] localizaram precisamente o ponto de transição usando o método da matriz de transferência, obtendo $\mu_c \simeq 3.6762$. Na Fig. (3.11) e no seu detalhe, a densidade e o parâmetro

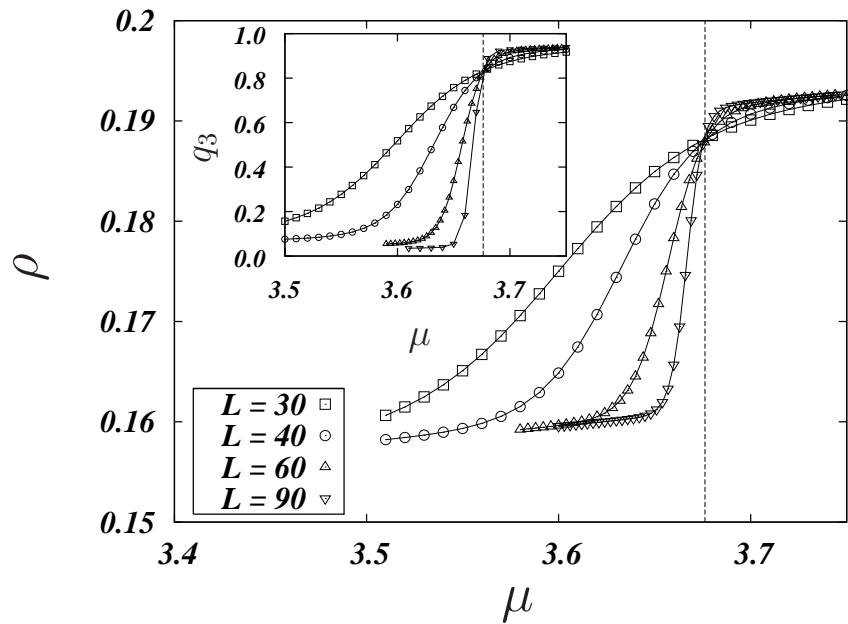


Figura 3.11: Densidade como função do potencial químico para o caso de exclusão 3NN. Em densidades baixas o sistema tem um comportamento tipo fluido e apresenta uma transição para uma fase ordenada à medida que a densidade aumenta. A linha vertical tracejada em $\mu_c = 3.6762$ é a extrapolação para o limite termodinâmico obtido via método matricial [97] e estão de acordo com o ponto de cruzamento das curvas obtidas nas nossas simulações. Detalhe: parâmetro de ordem, Eq. (3.5), como função do potencial químico.

de ordem, respectivamente, apresentam um rápido crescimento à medida que o potencial químico aumenta, passando de uma fase fluida, de baixa densidade, para uma ordenada de alta densidade. Deve ser notada a concordância entre as previsões do método matricial para a transição e os nossos resultados de Monte Carlo. Diferentemente dos casos 1NN e 2NN, os histogramas tanto da densidade quanto do parâmetro de ordem para o caso 3NN,

apresentam dois picos. Estas observações são mostradas nas Figs. (3.12a) e (3.12b).

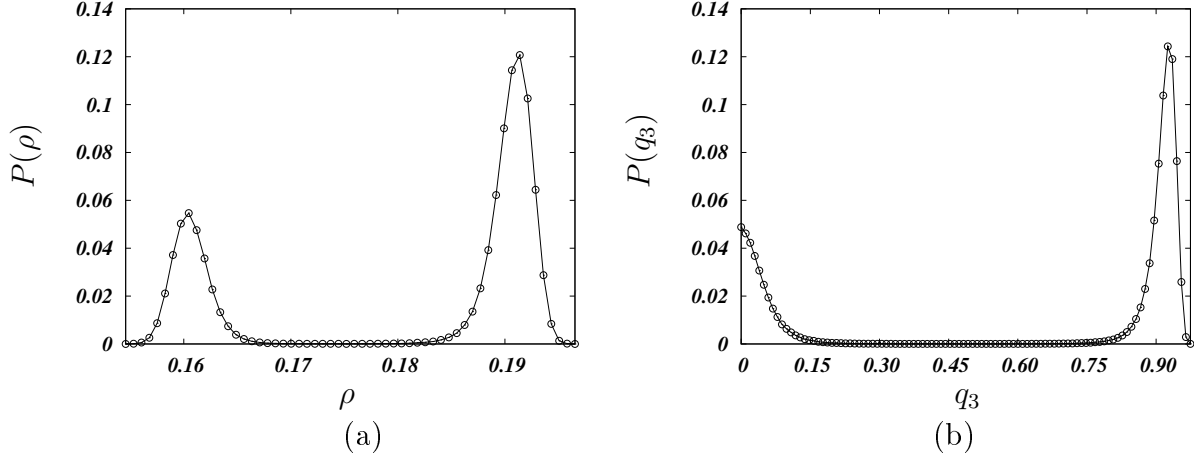


Figura 3.12: Histogramas para a densidade (a) e parâmetro de ordem (b) no caso onde a camada de exclusão é estendida até os terceiros vizinhos (3NN). Ambos os histogramas apresentam dois picos nas distribuições, caracterizando uma transição de primeira ordem.

O caráter de transição de primeira ordem pode ser visto claramente no comportamento da compressibilidade [94] e nas flutuações do parâmetro de ordem, mostrados nas Figs. (3.13) e (3.14). Todos os comportamentos de escala se dão com o volume do sistema L^2 [27], como pode ser visto nos detalhes de ambas as figuras. Ótimos colapsos de dados são obtidos com $\mu_c = 3.6746$, bastante próximo ao valor calculado com o uso da matriz de transferência [97]. Este valor é bastante próximo ao obtido a partir da extrapolação dos máximos da susceptibilidade e da compressibilidade como função do tamanho da rede e com os pontos de cruzamento da densidade e do parâmetro de ordem para os dois sistemas de maior tamanho.

3.2.4 4NN

Quando a camada de exclusão se estende até os quartos vizinhos, a configuração de empacotamento máximo lembra a dos casos 1NN e 2NN. Por um lado, as partículas estão localizadas em uma das duas sub-redes, arranjadas ao longo de diagonais do sistema (pulando um a cada dois sítios); por outro lado, estas diagonais se comportam como “colunas” independentes que podem deslizar umas sobre as outras, originando um estado fundamental

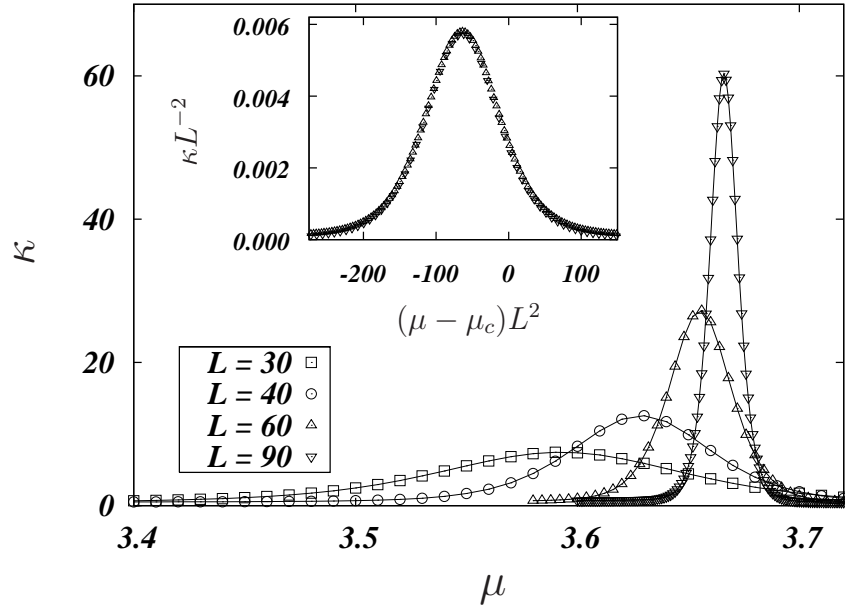


Figura 3.13: Compressibilidade κ como função do potencial químico para o caso 3NN para diferentes tamanhos de rede. Detalhe: após reescalar a altura e a largura das curvas por L^2 e L^{-2} , respectivamente, um bom colapso é observado (apenas os dados para $L \geq 60$ são mostrados).

2^L -degenerado de densidade máxima $1/8$. Surpreendentemente, no domínio de tamanhos de rede aqui estudados, a transição de fase presente no sistema parece ser contínua e na classe de universalidade do modelo de Ising, o que contradiz a teoria de campo médio de Landau-Lifshitz a qual prediz que esta transição deve ser de primeira ordem [25].

Como no caso 2NN, diferentes estimativas para ν podem ser obtidas. Da posição dos máximos da Eq. (2.40) e de χ_1 obtemos, Fig. (3.15), $\nu = 0.923$ e $\nu = 0.999$, respectivamente. Sendo que este último é mais confiável dado que os picos de χ_1 são menos largos, o que permite a localização mais precisa do seu ponto de máximo. O expoente ν também pode ser estimado a partir da altura da Eq. (2.40), resultando em $\nu = 1.029$. Como no caso 2NN, estes valores estão próximos a valor do modelo de Ising $\nu = 1$ e, novamente, conjecturamos que este deve ser o valor exato. De fato, este expoente ajusta muito bem os dados obtidos na simulação. Como antes, a análise da densidade em função do potencial químico não possibilita a obtenção de informações úteis para caracterizar esta transição de tal forma

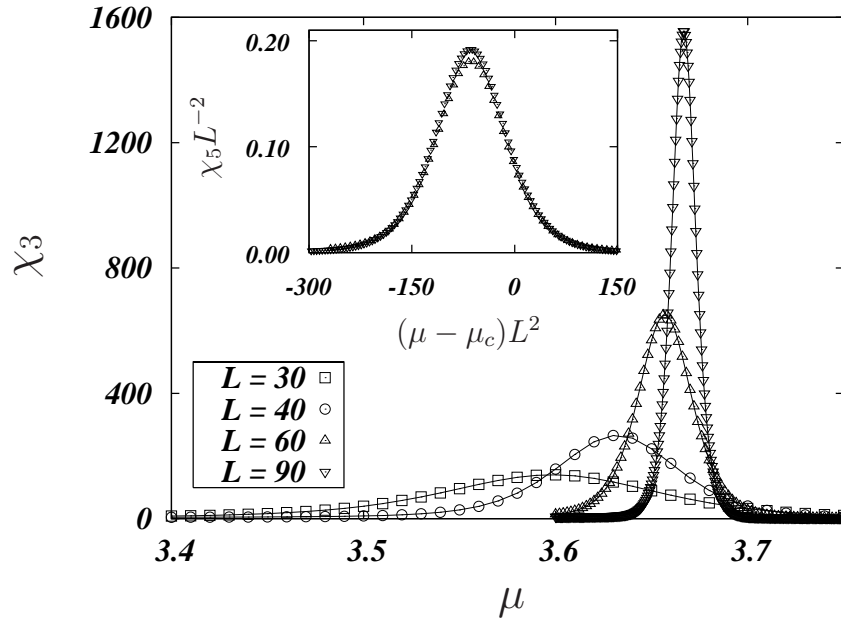


Figura 3.14: Susceptibilidade *staggered* χ_3 como função do potencial químico para o caso 3NN para diferentes tamanhos de rede. Detalhe: após reescalar a largura e a altura das curvas por L^2 e L^{-2} , respectivamente, um bom colapso é observado.

que o uso de um parâmetro de ordem adequado se faz necessário. Os resultados para o parâmetro de ordem são mostrados na Fig. (3.16) para os diferentes tamanhos de rede simulados. A transição da fase ordenada, colunar inclinada, para a fase fluida ocorre em $\mu_c \simeq 4.705$, correspondendo a $\rho_c \simeq 0.110$.

O parâmetro de ordem e seu colapso são mostrados na Fig. (3.16). O colapso não é muito sensível ao valor escolhido para β e observamos que valores escolhidos na faixa de 0.12 até 0.14 apresentam igualmente bons resultados. Na Fig. (3.16) este colapso é apresentado com $\beta/\nu = 0.125$, o valor de Ising. Apesar desta escolha ser arbitrária, a proximidade para ambos γ e ν aos valores de Ising nos levam a acreditar que este sistema também pertence à classe de universalidade do modelo de Ising.

As flutuações do parâmetro de ordem são mostradas na Fig. (3.17) e a dependência do pico da susceptibilidade em relação ao tamanho do sistema é mostrada no detalhe inferior da mesma figura e resulta em $\gamma/\nu = 1.681$. Com estes valores para os expoentes, todas as

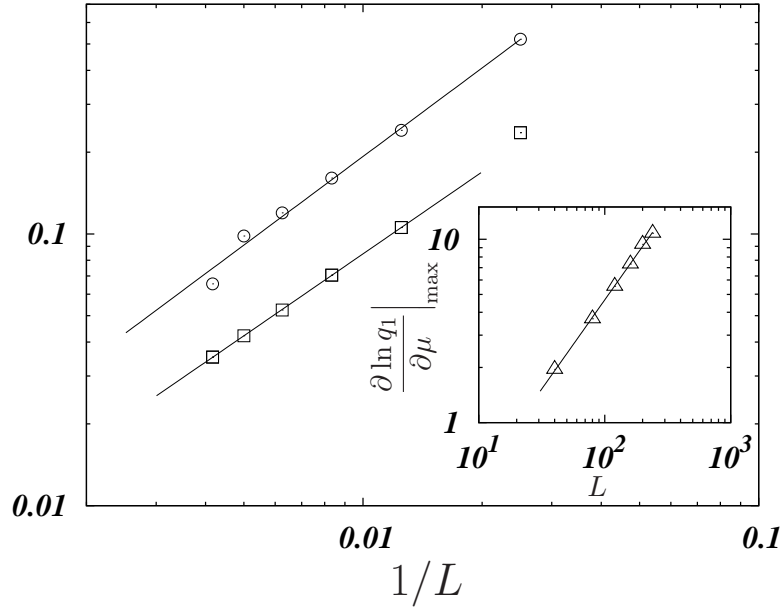


Figura 3.15: Diferentes estimativas para o expoente ν (4NN): a posição do máximo da Eq. (2.40) (curva superior) e da susceptibilidade χ_1 (curva inferior), a qual é deslocada como $L^{-1/\nu}$, em função de L . As linhas sólidas são ajustes tipo lei de potência os quais não levam em consideração os tamanhos menores, dos quais obtemos $\nu = 0.923$ e $\nu = 0.999$, respectivamente. Estes valores estão bem próximos ao valor exato do modelo de Ising 2D, $\nu = 1$ (deve ser notado que os picos da Eq. (2.40) são mais largos do que os de χ_1 , e suas posições são menos precisas). Obtemos a partir do ajuste da posição do máximo da susceptibilidade uma estimativa para o ponto de transição: $\mu_c \simeq 4.705$. Detalhe: altura do máximo da Eq. (2.40), aumentando com $L^{1/\nu}$, como função de L . A linha sólida é o ajuste com $\nu = 1.029$.

curvas podem ser colapsadas em uma de caráter universal. Porém, um colapso igualmente bom é obtido se ao invés de usarmos este valor de γ , usarmos o valor de Ising, 1.75. Estas evidências nos levam a sugerir que a transição de fase no gás de rede com exclusão 4NN está na classe de universalidade do modelo de Ising.

3.2.5 5NN ($\lambda = 3$)

Este sistema é composto por partículas quadradas de lado igual a três espaçamentos da rede, o que é equivalente a exclusão até os quintos vizinhos de cada sítio. Neste caso, como para o 2NN e o 4NN, o sistema não tem uma única configuração de empacotamento máximo,

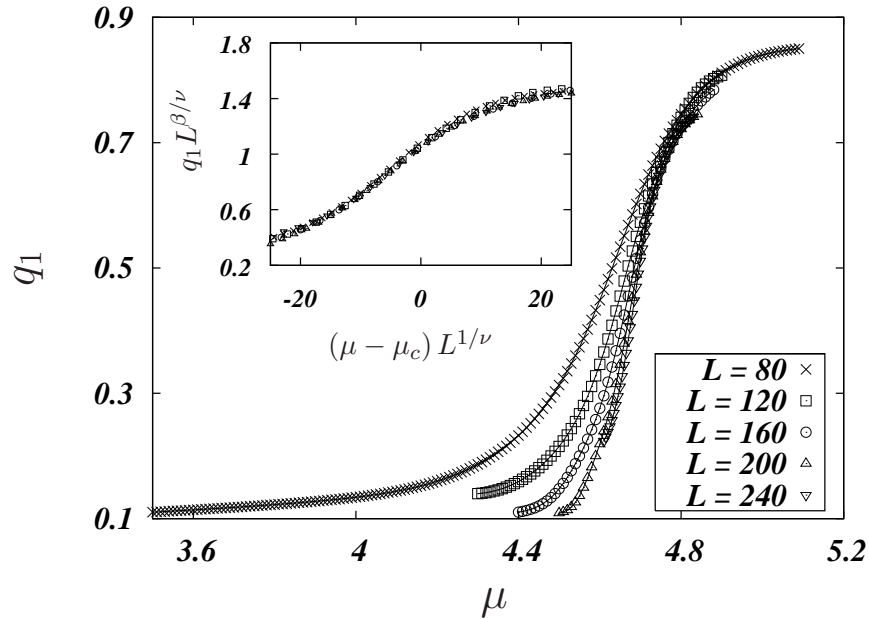


Figura 3.16: Parâmetro de ordem, Eq. (3.1), em função do potencial químico para o caso 4NN para os diferentes tamanhos de rede utilizados na simulação. Para valores altos de q_1 , o sistema se encontra numa fase colunar com coluna alinhadas ao longo da diagonal. Detalhe: colapso dos resultados da simulação numa curva universal com $\nu = 1$, $\beta = 1/8$ e $\mu_c = 4.705$. Colapsos igualmente bons são obtidos utilizando-se outros valores para β próximos a $\beta = 1/8$.

o que pode trazer problemas quando métodos de aproximação (analíticos) como expansões em séries e métodos variacionais de cluster são utilizados.

Observamos que quando a densidade é medida em função do potencial químico, Fig. (3.18), há um rápido aumento entre $\mu = 5.5$ and 5.6 , e as curvas se tornam mais abruptas à medida que o tamanho do sistema aumenta, fato que sinaliza o ordenamento do sistema. Na Fig. (3.19) são apresentados os histogramas acumulados para a densidade do sistema, onde pode ser observada a presença de dois picos na distribuição. Notavelmente, este picos ainda se superpõe para este tamanho de rede ($L=180$), porém a medida que L aumentada, há uma separação entre os dois. Estas observações são um indício da coexistência de duas fases, o que caracteriza uma transição descontínua. Entretanto, o aumento na densidade é bastante pequeno, enquanto que uma mudança muito mais pronunciada é observada para o parâmetro de ordem, Eq. (3.7). As flutuações do parâmetro de ordem, mostradas na

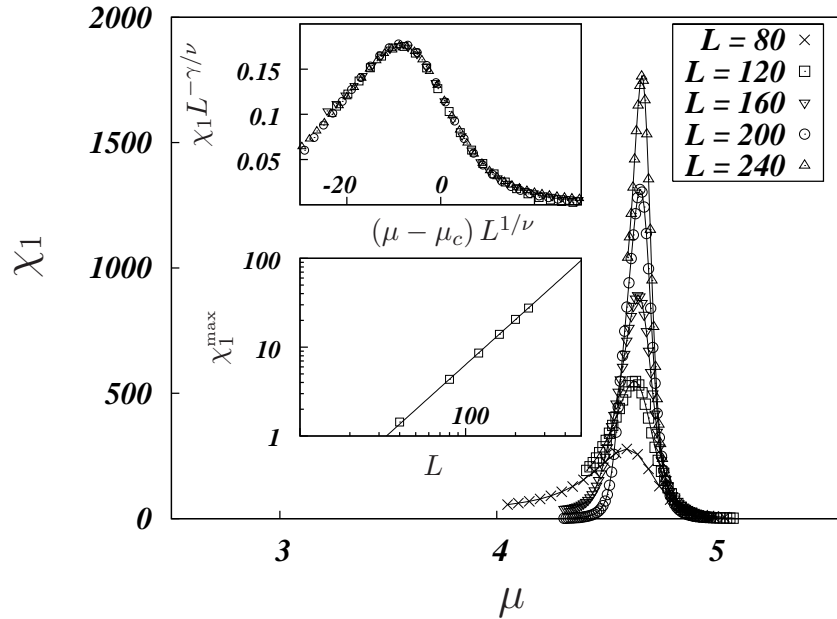


Figura 3.17: Susceptibilidade *staggered* χ_1 como função de μ para diversos tamanhos de rede para o caso 4NN. Detalhes: (superior) colapso de dados numa curva universal com o expoente γ obtido a partir do ajuste da altura do máximo de χ_1 como função de L (mostrado no detalhe inferior). Os expoentes obtidos foram: $\gamma/\nu = 1.681$ e $\nu = 1$.

Fig. (3.18), podem ser colapsadas com boa qualidade com uma escala L^{-2} (volume do sistema), ao menos para os maiores sistemas estudados. Esta forma de escala é uma assinatura de uma transição de primeira ordem. O deslocamento da posição do máximo em relação ao ponto de transição μ_c como função de L se comporta com L^{-2} e resulta em $\mu_c \simeq 5.554$. Entretanto, fortes efeitos de tamanho finito são observados para os menores tamanhos de rede. Ao tentarmos um colapso utilizando todas as curvas, observamos que somente para os maiores tamanhos o colapso é suficientemente bom. Para as flutuações da densidade (não são mostradas) efeitos de tamanho finito mais fortes são observados, inviabilizando a determinação do comportamento de escala. Isto é possivelmente causado pelo fato de que o aumento na compressibilidade com L é pequeno, o que resulta no fato de que a parte não-singular da energia livre acaba não podendo ser descartada quando comparada à parte singular para os tamanhos de rede aqui simulados. Este fato parece ser verdade para todos os casos estudados neste trabalho (sendo menos pronunciado para a exclusão 3NN).

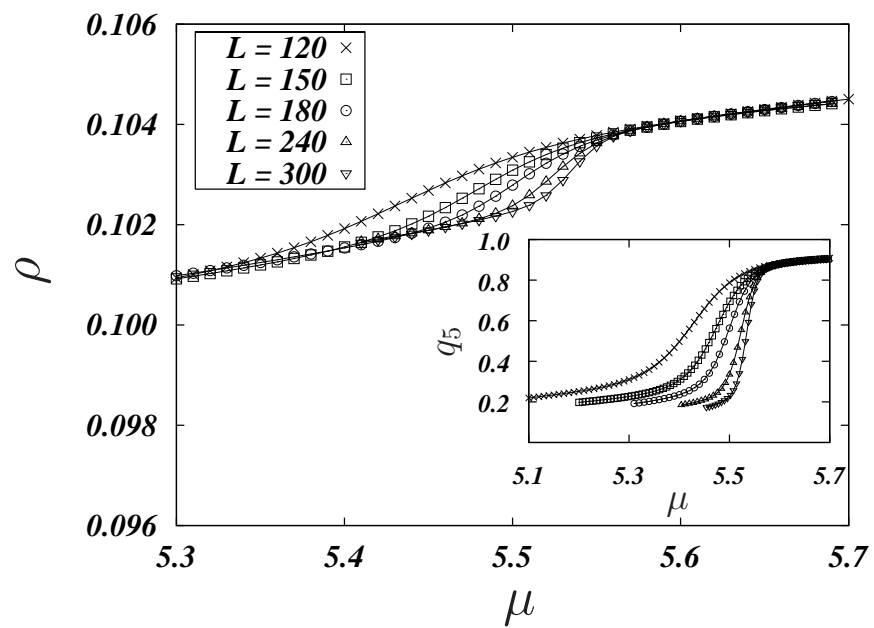


Figura 3.18: Densidade em função do potencial químico para o caso 5NN ($\lambda = 3$) para os diferentes tamanhos de rede utilizados na simulação. Nos tamanhos menores, fortes efeitos de tamanho finito são observados enquanto que para os tamanhos maiores, a curva é mais abrupta e parece estar desenvolvendo uma descontinuidade. Detalhe: Parâmetro de ordem em função do potencial químico para os mesmo tamanhos de rede.

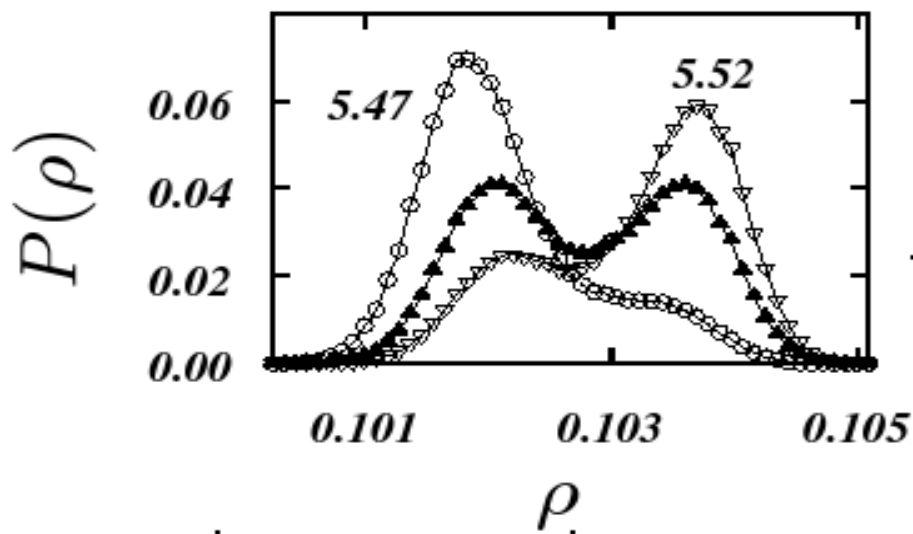


Figura 3.19: Histogramas para a densidade no caso onde a camada de exclusão é estendida até os quintos vizinhos (5NN). Os dados adquiridos para o potencial químico 5.47 (numa rede com L180) foram repesados para outros valores de μ : ~ 5.5 , onde os dois picos tem a mesma altura; e ~ 5.52 onde a fase predominante é diferente da presente na simulação original. A presença de dois picos nas distribuições indicam que esta transição é descontínua (primeira ordem).

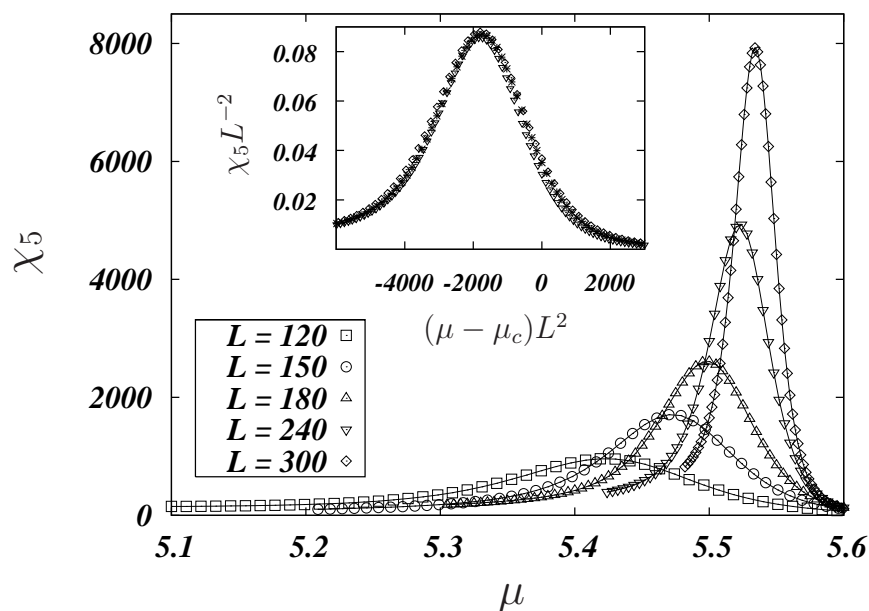


Figura 3.20: Susceptibilidade *staggered* χ_5 como função do potencial químico para o caso $\lambda = 3$ (5NN) para diferentes tamanhos de rede. Detalhe: Após reescalar a altura e a largura das curvas por L^2 e L^{-2} , respectivamente, um bom colapso é observado para os maiores tamanhos de redes simulados de onde $\mu_c = 5.554$ é obtido.

Capítulo 4

Equação de estado para quadrados duros

Há quase 40 anos atrás, Carnahan e Starling publicaram sua, agora famosa, equação de estado para um fluido de esferas duras no contínuo [99]. Sua derivação foi baseada na observação de que os primeiros coeficientes da expansão de virial para este sistema, em três dimensões, seguiam uma seqüência geométrica. A suposição de que este comportamento também pode ser extrapolado para os viriais de mais alta ordem, permitiu que Carnahan e Starling ressomassem explicitamente a expansão virial, com isto obtendo uma expressão simples e bastante precisa para a equação de estado¹.

Infelizmente, nenhuma equação de estado precisa é conhecida para o caso de gases de rede. Isto é um pouco frustrante, uma vez que modelos de rede são muito utilizados no estudo de diversos sistemas complexos, os quais vão desde microemulsões a eletrólitos [77,100–103]. Neste capítulo, apresentaremos uma equação de estado simples e que funciona muito bem quando a densidade não é muito alta para um gás de rede composto por hastes, quadrados ou cubos duros e paralelos em 1, 2 ou 3 dimensões, respectivamente.

Nossa discussão é baseada na teoria de campo médio proposta por Flory [104] para uma mistura de polímeros numa rede. Na próxima seção, revisaremos os conceitos básicos e as aproximações envolvidas nesta teoria.

¹Na Ref. [11], a equação de estado de Carnahan e Starling é comparada com resultados de simulações e com os de outras teorias aproximadas.

4.1 Aproximação de Flory

O sistema é composto por polímeros em solução, os quais ocupam os sítios de uma rede d -dimensional subjacente caracterizada por um espaçamento de rede a e com um total de N sítios, o que implica em um volume $V = Na^d$. No modelo de Flory, cada sítio ou pertence a um segmento de um polímero ou é uma partícula do solvente. Aqui, notamos a primeira aproximação na qual os dois tipos de partículas ocupam no máximo um sítio da rede, o que implica que a forma (geometria) destas partículas que estão sendo modeladas (solvente e monômeros dos polímeros) como um sítio da rede, sejam pelo menos semelhantes. Apesar do modelo de rede ser artificial, este captura as características essenciais dos fenômenos observados e provê um ferramental para a descrição do problema nos diferentes regimes de concentração.

A forma de arranjar N_1 moléculas idênticas do soluto e N_2 moléculas do solvente numa rede com $N = N_1 + N_2$ sítios é

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!}. \quad (4.1)$$

Podemos calcular a entropia para este sistema por meio da relação $S = k_B \ln \Omega$, que juntamente com a aproximação de Stirling, $\ln n! \approx n \ln n - n$, resulta em

$$\begin{aligned} S &= k_B [(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2] \\ &= -k_B \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Apesar da simplicidade da aproximação, esta expressão se mostrou bastante precisa para moléculas simples mesmo quando as mesmas diferem em tamanho [104]. Um fato interessante da Eq. (4.2) é que esta serve tanto para o caso onde há somente um tipo de partícula presente, ver Fig. (4.1a), quanto para a situação onde uma mistura binária ocupa todos os sítios da rede, Fig. (4.1b).

Para um polímero esta expressão necessita modificações, uma vez que este é composto

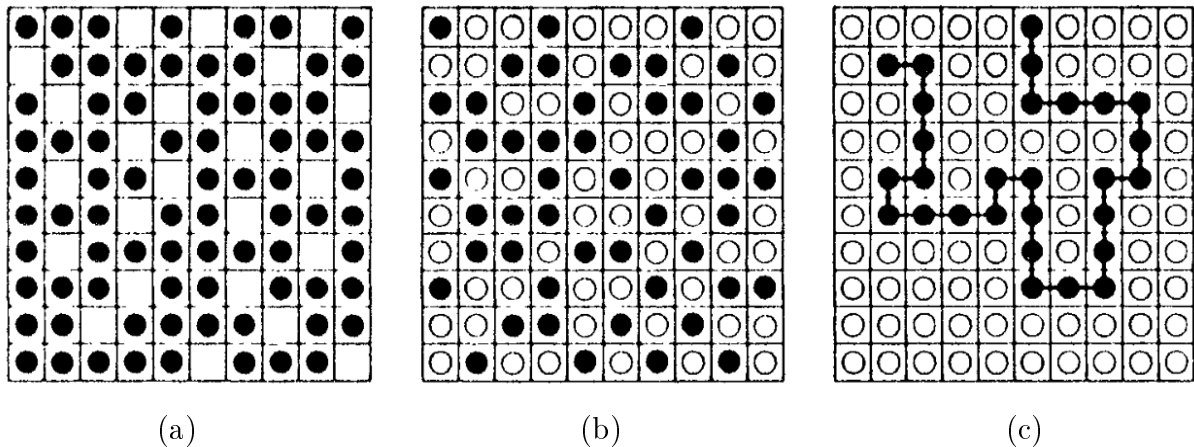


Figura 4.1: (a) Modelo para um fluido monodisperso por meio de gás de rede bidimensional. (b) Modelo para um fluido bidisperso. (c) Modelo para um polímero na rede.

por uma cadeia de x segmentos interligados, o que terá implicações na forma da entropia. O modelo mais simples para esta situação é o de uma caminhada aleatória auto-excludente (*self-avoiding walk*, SAW) na rede, onde a cadeia polimérica não pode se superpor a ela mesma. Esta abordagem permite que o modelo capture a essência das interações repulsivas de curto alcance entre os monômeros. Um exemplo desta situação é mostrada na Fig. (4.1c), onde um polímero SAW em solução juntamente com moléculas do solvente, as quais ocupam somente um sítio da rede. A teoria de campo médio desenvolvida por Flory para este sistema mostrou que a entropia para esta cadeia pode ser dividida em duas partes: uma devido à mistura de polímeros e moléculas do solvente; e outra devido as possíveis configurações que a cadeia polimérica pode assumir na mistura. Ressaltamos que este resultado de Flory é aproximado, porém, interessante, a entropia de mistura resultante é independente de detalhes da rede, como seu espaçamento a e seu número de coordenação z . Esta independência da rede não ocorre para a parte configuracional da entropia.

A seguir obteremos a entropia de mistura de uma forma diferente da proposta originalmente por Flory, mas que propicia o mesmo resultado sem a necessidade da suposição de uma rede subjacente². Começamos supondo que a entropia de N_1 cadeias poliméricas em

²Flory, no seu livro [104], também apresenta esta forma de derivação da entropia de mistura.

um volume V_1 pode ser aproximada pela expressão ideal,

$$S_1 = k_B N_1 \ln \frac{l V_1}{N_1}$$

onde l tem dimensão de $1/V$ e está relacionado ao comprimento de onda térmico. A seguir, utilizamos a mesma suposição para N_2 moléculas do solvente num volume V_2 ,

$$S_2 = k_B N_2 \ln \frac{l V_2}{N_2}.$$

Ao misturar os dois componentes, estes passam a ocupar um volume $V = V_1 + V_2$ com uma entropia total dada por

$$S = k_B \left[N_1 \ln \frac{l V}{N_1} + N_2 \ln \frac{l V}{N_2} \right].$$

Com isto, a entropia de mistura será

$$S_m = S - S_1 - S_2 = -k_B \sum_{i=1}^2 N_i \ln \frac{V_i}{V}.$$

Se o número de sítios ocupados por monômeros pertencentes ao polímero for ϕN , podemos expressar o número de polímeros N_1 e o número de moléculas do solvente N_2 como

$$N_1 = \phi \frac{N}{x}, \quad N_2 = (1 - \phi) N.$$

Agora

$$\frac{V_1}{V} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{\phi N a^d}{\phi N a^d + (1 - \phi) N a^d} = \phi, \quad \frac{V_2}{V} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 1 - \phi$$

de maneira que podemos escrever a entropia de mistura em termos da fração de volume ϕ

ocupada pelos polímeros:

$$S_m = -k_B N \left[\frac{\phi}{x} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right]. \quad (4.3)$$

Notamos que esta equação é bastante simples, uma vez que não contém nenhuma referência à estrutura da rede e depende apenas de variáveis termodinâmicas bem definidas.

O outro termo obtido na derivação feita por Flory refere-se a entropia de configuração do polímero, possui termos dependentes da estrutura da rede, porém, como as partículas tratadas neste trabalho são quadrados rígidos, não discutiremos a sua derivação e suas implicações.

4.2 Aproximação de Flory Modificada

O formalismo desenvolvido por Flory para a mistura de polímeros pode ser aplicado a gases de rede compostos por partículas duras e não-atrativas. Considerando, por exemplo, um gás de rede composto por hipercubos duros de volume λ^d (λ é inteiro e o espaçamento da rede³ a é tomado como 1) numa rede hipercúbica simples em d dimensões. Os hipercubos estão alinhados com os eixos da rede. A energia livre de Helmholtz para este gás de rede é $F_m = -TS$, uma vez que o sistema é atérmico. Usando (4.3), a densidade de energia livre, $f_m = F_m/V$, é dada por

$$\beta f_m = \rho \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi), \quad (4.4)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, $\rho = N/V$ é a densidade de partículas (“polímeros”), e $\phi = \lambda^d \rho$ é a fração de volume.

Podemos notar que no limite de baixas densidades, a Eq. (4.4) *não* se reduz à energia livre de um gás ideal

$$\beta f = \rho \ln \rho - \rho. \quad (4.5)$$

³Esta escolha faz com que o volume e o número de sítios da rede estejam relacionados pela expressão $V = a^d N = N$. Implicando que a densidade ρ seja a fração de sítios ocupados pelos “polímeros” na rede.

Então, f_m não pode ser a energia livre *total* do sistema, exceto para o caso $\lambda = 1$ quando $\rho = \phi$ e a Eq. (4.4) se torna exata. Para obter a energia livre total para a solução polimérica, Flory adicionou uma contribuição extra à Eq. (4.4) a qual considera os graus de liberdade conformacionais da cadeia de polímeros, a chamada entropia de desorientação [104]. Este termo restaura o comportamento correto a baixas densidades. Entretanto, para partículas rígidas, a entropia de desorientação é identicamente zero e não pode ser a razão da falha da Eq. (4.4).

Com a finalidade de reobter o comportamento correto a baixas densidades, mas preservando a forma simples da Eq. (4.4), introduzimos um fator multiplicativo $g(\lambda)$,

$$\beta f = \rho \ln \phi + g(\lambda)(1 - \phi) \ln(1 - \phi). \quad (4.6)$$

Esta equação pode ser interpretada como uma interpolação entre os limites de baixa densidade, governado pelas partículas, e de alta densidade, onde as vacâncias se tornam relevantes. O número total de vacâncias, entretanto, não é fixo pois essas podem mudar suas formas e tamanhos. Assim, $g(\lambda)(1 - \phi)$ o prefator na Eq. (4.6) é a densidade numérica efetiva.

A condição de que no limite de baixas densidades a Eq. (4.6) se reduza à Eq. (4.5) determina univocamente a forma funcional de $g(\lambda)$, resultando

$$g(\lambda) = \frac{1 + d \ln \lambda}{\lambda^d}. \quad (4.7)$$

Como $g(1) = 1$, a eq. (4.6) reproduz corretamente a energia livre exata para o gás de rede com $\lambda = 1$. A partir da energia livre em função da densidade, é possível calcular o potencial químico, $\mu = \partial f / \partial \rho$, que na aproximação de Flory modificada (MFA) resulta em

$$\beta \mu = -(1 + d \ln \lambda) [\ln(1 - \phi) + 1] + \ln \phi + 1. \quad (4.8)$$

A pressão, $P = -\partial f/\partial V$, também pode ser obtida

$$\beta P = \rho - \left(\frac{1 + d \ln \lambda}{\lambda^d} \right) [\ln(1 - \phi) + \phi]. \quad (4.9)$$

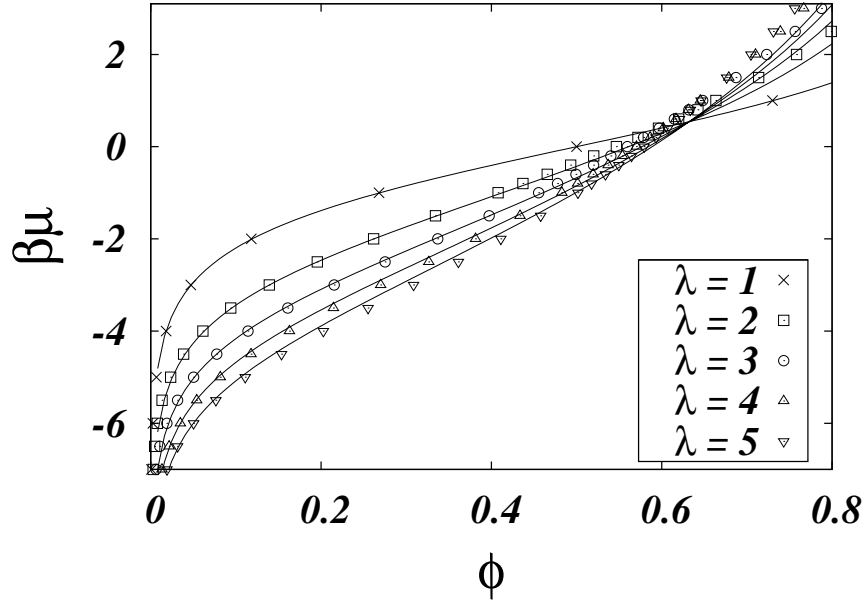


Figura 4.2: Potencial químico *versus* fração de volume para vários gases de rede bidimensionais. Os símbolos são os resultados da simulação de Monte Carlo e as linhas são as predições da MFA Eq. (4.8), com $d = 2$.

Na figura (4.2) são comparados os valores do potencial químico obtidos por meio da MFA com os resultados da simulação de Monte Carlo para um gás de quadrados duros de diferentes lados λ . As simulações foram realizadas usando o ensemble grande canônico a volume V , temperatura T e potencial químico μ fixos. As tentativas de movimentos utilizados na simulação foram os usuais, permitindo a inserção, remoção e difusão de partículas [17] (ver seção 2.6). A concordância entre teoria e simulação é excelente para todos os λ s testados, mesmo para frações de volume bastante altas mas ainda na fase fluida. A pressão pode ser obtida a partir dos dados da simulação integrando-se a relação de Gibbs-Duhem (ver apêndice B), a qual para sistemas atérmicos se reduz à $d\mu = \rho^{-1}dP$, com o estado de referência de baixas densidades sendo o gás ideal. Novamente, o acordo entre a MFA e os

resultados das simulações são muito bons, como pode ser visto na figura (4.3). Entretanto, similarmente à equação de estado de Carnahan e Starling, a MFA também falha em detectar a transição de fase que ocorre em frações de volume mais altas entre uma fase desordenada e outra ordenada (colunar) [4]. Na Fig. (4.4) é comparada a precisão da MFA em relação a outra equação de estado previamente obtida por Temperley [105] para o caso $\lambda = 2$,

$$\beta P = \ln \left[\frac{(1 - 2\rho)^2}{(1 - \rho)(1 - 4\rho)} \right]. \quad (4.10)$$

Esta mesma equação de estado foi obtida mais recentemente, por meio da aplicação da *Fundamental Measure Theory* para sistemas na rede [89]. Apesar da formulação proposta na Ref. [89] poder ser aplicada para a obtenção da energia livre para qualquer gás de rede, esta possui o contratempo de tornar-se bastante complicada a medida que o tamanho da partícula aumenta em relação à rede subjacente. Infelizmente os autores dessa teoria não disponibilizaram as equações para quadrados com lado maiores do que dois espaçamentos da rede, fazendo com que somente este caso pudesse ser comparado com os resultados obtidos por meio da MFA.

Um fato que pode ser observado na figura (4.2) é que as curvas para diferentes λ s da simulação de MC se cruzam aproximadamente no mesmo ponto. Esta propriedade também é capturada pela MFA, a qual prediz que todos os potenciais químicos para os diferentes λ s são iguais quando a fração de volume satisfaz $\ln(1 - \phi_x) = -1$, independente de d . O valor $\phi_x = 0.6321$ está perfeitamente de acordo com o ponto de interseção observado nas simulações MC.

Nas figuras (4.5) e (4.6) são apresentadas as equações de estado para hastes duras em $d = 1$, e para cubos duros em $d = 3$, respectivamente. Para $d = 1$, o funcional da energia livre é conhecido exatamente [106] e o potencial químico para uma haste dura de comprimento λ é

$$\beta\mu = -\lambda \ln(1 - \rho) + \ln \frac{\rho}{\lambda} + (\lambda - 1) \ln \left[1 - (\lambda - 1) \frac{\rho}{\lambda} \right]. \quad (4.11)$$

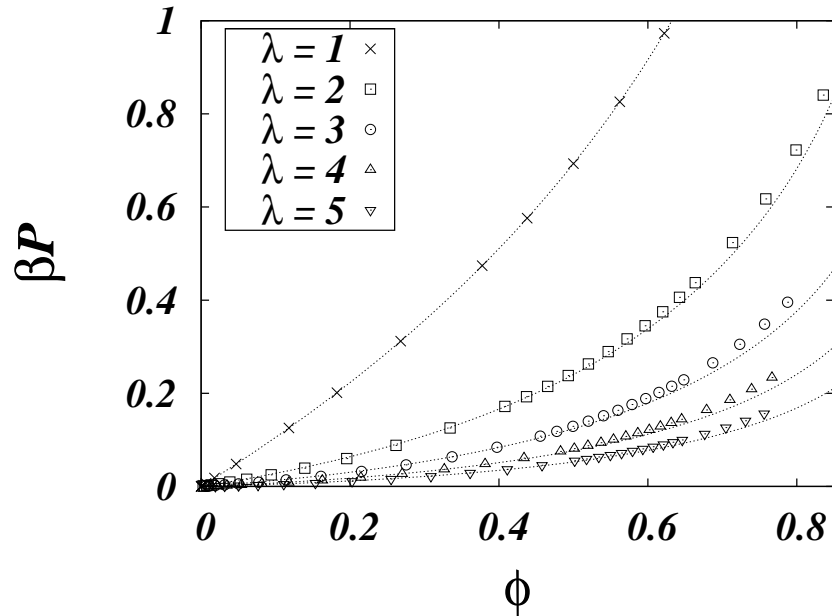


Figura 4.3: Pressão contra fração de volume para diferentes gases de rede bidimensionais. Os símbolos foram obtidos a partir dos resultados MC por meio da integração da equação de Gibbs-Duhem, enquanto que as linhas são as previsões da MFA Eq. (4.9) com $d = 2$.

Apesar da Eq. (4.8) continuar sendo uma boa aproximação, a concordância entre a MFA e os resultados da simulação se deteriora mais rapidamente a medida que λ aumenta para $d = 1$ e $d = 3$ do que para $d = 2$.

O alto grau de precisão da MFA em $d = 2$ é surpreendente, dada a simplicidade da aproximação. Isto sugere que possa haver um modo mais direto de obter a Eq. (4.6), ou alguma outra equação de estado [89], a qual seja válida genericamente para gases de rede compostos por quadrados duros de tamanho linear λ (sem interações atrativas). Na falta deste tipo de teoria, uma equação simples como a Eq. (4.6) pode ser útil na construção de teorias de campo médio em redes para diversos sistemas complexos.

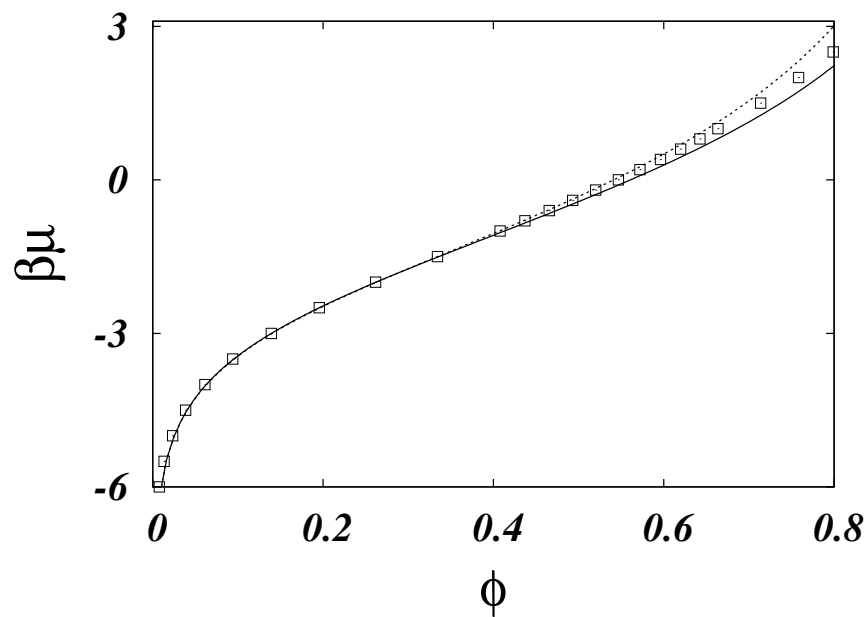


Figura 4.4: Potencial químico contra fração de volume para o gás de rede $\lambda = 2$. Os símbolos são os resultados MC; a curva sólida é a equação de estado Eq. (4.8); e a curva tracejada é a equação de estado obtida usando a *Fundamental Measure Theory*, Ref. [89], a qual é a mesma obtida anteriormente por Temperley [105]. A transição ordem-desordem ocorre em $\phi \approx 0.93$ [9].

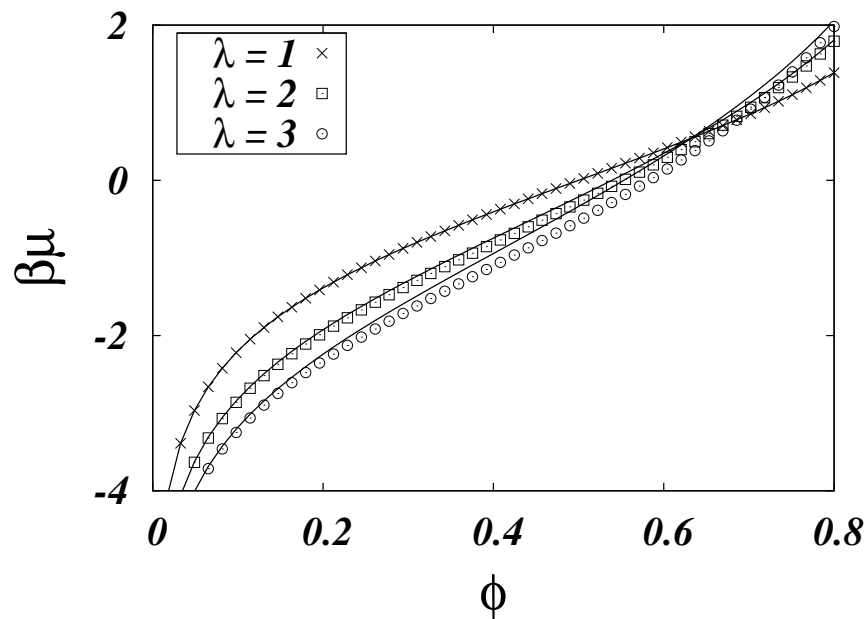


Figura 4.5: Potencial químico *versus* fração de volume para um gás de hastes duras com $\lambda = 1, 2$ e 3 em $d = 1$. Os símbolos são os valores exatos do potencial químico [106], Eq. (4.11), enquanto que as linhas são as previsões da MFA, Eq. (4.8) com $d = 1$.

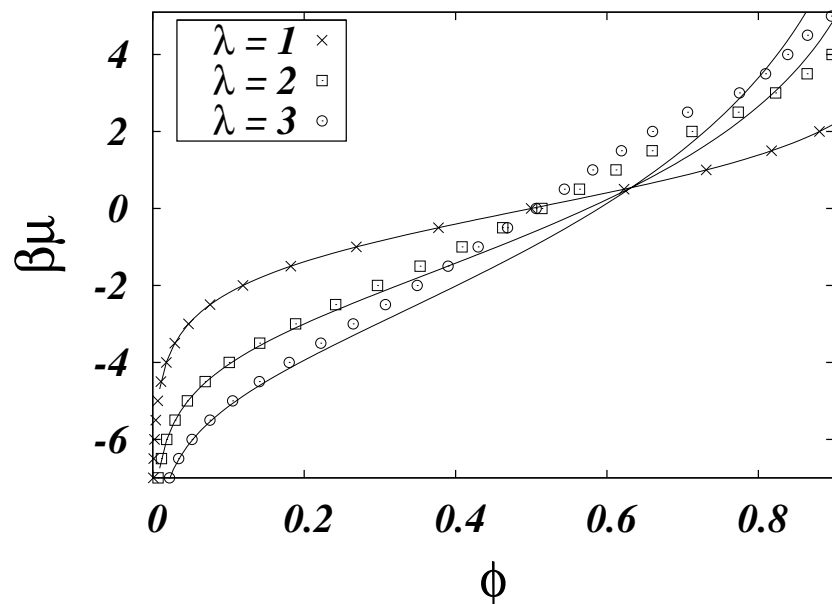


Figura 4.6: Potencial químico *versus* fração de volume para vários gases de rede tridimensionais compostos por cubos duros. Os pontos são os resultados da simulação de Monte Carlo enquanto que as linhas são as previsões da MFA, Eq. (4.8), com $d = 3$.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram realizadas simulações Monte Carlo no ensemble grande canônico com a finalidade de estudar transições de fase ordem-desordem em gases de rede bidimensionais compostos por partículas duras e extensas, as quais impedem a ocupação de sua vizinhança imediata por outras partículas. Foram considerados os casos onde uma dada partícula exclui desde seus vizinhos mais próximos (primeiros vizinhos, 1NN) até o caso onde a exclusão procede até os quintos vizinhos, 5NN. Nossos resultados são consistentes com estudos anteriores [3] para o sistema com exclusão 1NN - correspondente a quadrados duros de lado $\sqrt{2}$ e inclinados 45° - o qual passa por uma transição ordem-desordem contínua na classe de universalidade do modelo de Ising. Como suas propriedades críticas são bem conhecidas, o caso 1NN serviu para calibrar os algoritmos e métodos aqui utilizados.

Aumentando a camada de exclusão, o gás de rede com exclusão 2NN também passa por uma transição de fase contínua na classe de universalidade do modelo de Ising, enquanto que, de acordo com a teoria de campo médio de Landau-Lifshitz (LL), esta transição deveria estar na classe de universalidade do modelo XY com anisotropia cúbica [25]. Para o gás de rede com exclusão até 3NN, o sistema passa por uma transição ordem-desordem descontínua, em acordo com cálculos prévios via matriz de transferência [97] e via teoria LL [25]. Por outro lado, o gás com exclusão 4NN novamente exhibe uma transição contínua na classe do modelo

de Ising - outro resultado em contradição à predição da teoria LL de uma transição de primeira ordem [25]. Finalmente, o gás de rede com exclusão 5NN passa por uma transição descontínua, em acordo com a teoria LL.

A falha da teoria LL, a qual é baseada em argumentos de simetrias¹, em prever corretamente a classe de universalidade e a ordem da transição para alguns gases de rede não é uma surpresa. É sabido há bastante tempo que enquanto a teoria LL funciona bem em três dimensões, seus fundamentos são muito mais fracos em duas dimensões (2D). Por exemplo, um dos requerimentos para a existência de uma transição de fase contínua é a ausência de invariantes de terceira ordem da representação irredutível do grupo espacial da fase de alta simetria, a qual o parâmetro de ordem pertence. O fato desta condição ser violada em 2D é conhecido - o modelo de Potts tanto com três quanto com quatro estados passa por uma transição contínua, apesar do hamiltoniano de Landau-Ginzburg-Wilson (LGW) possuir invariantes de terceira ordem [107, 108]. Em vista deste fato, Domany et al. [25] evitaram o uso desta “regra de Landau” na sua classificação das transições ordem-desordem para gases de rede em 2D. Contudo, o fato de uma das regras de Landau falhar, serve como um aviso contra a viabilidade do uso de argumentos baseados em simetrias para sistemas bidimensionais. A dificuldade fundamental é o fato de que duas é a dimensão crítica inferior para gases de rede, o que, nesta situação, faz com que as flutuações sejam muito importantes e possam facilmente modificar a ordem de uma transição de fase prevista por uma teoria de campo médio. Além do mais, em 2D não é mais possível se basear na teoria de grupo de renormalização (RG) para justificar uma forma polinomial simples de ordem baixa para o hamiltoniano LGW, uma vez que diferentemente do caso tridimensional, onde é possível mostrar que os invariantes de mais alta ordem presentes no hamiltoniano LGW renormalizam a zero sob a ação do RG, em 2D todos os operadores são igualmente relevantes - com isto, a forma polinomial simples de baixa ordem do hamiltoniano LGW fica

¹Na Ref. [22] são discutidas as implicações das simetrias na ordem das transições de fase. Estas implicações serão comentadas nesta conclusão, entretanto, não serão apresentadas devido ao fato de não ser o tema desta trabalho e de estarmos interessados na sua falha.

inviabilizada. No caso do modelo XY isotrópico a situação é particularmente desafiante dado que a construção baseada nas simetrias do hamiltoniano LGW falha ao não considerar as excitações topológicas que levam este sistema a passar por uma transição de fase do tipo Kosterlitz-Thouless [109–111]. Isto mostra que somente considerações de simetria não são suficientes para a predição correta da classe de universalidade e da ordem da transição para todos os gases de rede 2D.

Contudo, enquanto a transição de segunda ordem para o gás com exclusão 4NN é completamente incompatível mesmo com a versão modificada da teoria LL (na qual os invariantes de terceira ordem são permitidos), o caso 2NN não é tão mau. O hamiltoniano LGW para o gás de rede 2D com exclusão 2NN é [25]

$$H = \int d^2\mathbf{x} \left[(\nabla\psi_1)^2 + (\nabla\psi_2)^2 + r(\psi_1^2 + \psi_2^2) + u(\psi_1^2 + \psi_2^2)^2 + v(\psi_1^4 + \psi_2^4) \right] \quad (5.1)$$

onde ψ_i com $i = 1, 2$ são as duas componentes do parâmetro de ordem pertencentes a representação irredutível bidimensional do grupo espacial $P4mm$. Na ausência de anisotropia cúbica (último termo da Eq. (5.1)) este hamiltoniano não apresenta uma transição de fase uma vez que as excitações de Goldstone sem massa destruirão a ordem de longo alcance para qualquer temperatura finita. Além do mais, a Eq. (5.1) não leva em consideração defeitos topológicos (vórtices), responsáveis pela transição de fase no modelo XY real [109–111] e pelo aparecimento de uma pseudo ordem de longo alcance. Então, na passagem do hamiltoniano microscópico para a descrição *coarse grained* LGW, detalhes importantes da física do problema foram deixados para trás [112, 113]. Claramente sob tais condições nenhuma conclusão baseada neste hamiltoniano LGW pode ser completamente confiável. Contudo, se analisarmos melhor a forma de Eq. (5.1), a criticalidade do tipo Ising não é incompatível com sua estrutura. Baseando-se nas propriedades gerais do fluxo RG, esperamos que a Eq. (5.1) tenha um ponto fixo do tipo Ising no qual o invariante isotrópico de quarta ordem será nulo. Neste ponto fixo, o hamiltoniano LGW desacoplará em dois hamiltonianos do

tipo Ising para cada uma das componentes do parâmetro de ordem. Os argumentos de simetria, entretanto, não podem nos dizer se este ponto fixo do tipo Ising é estável, ou mesmo acessível ao fluxo do grupo de renormalização. Contudo, diferentemente do caso 4NN, a criticalidade tipo Ising para a exclusão 2NN, obtida nas nossas simulações, não invalida, em princípio, as previsões da teoria LL. Esta observação é bastante surpreendente, já que em um espaço de parâmetros multidimensional com um número infinito de pontos fixos (linhas fixas) de existência conhecida para o modelo XY real com anisotropia cúbica [114], pode ocorrer que o modelo 2NN simplesmente esteja numa região dominada por um ponto fixo do tipo Ising.

O caso 2NN tem sido discutido na literatura ao longo dos últimos 40 anos e não há um consenso sobre o seu comportamento na região crítica, inclusive sobre a própria existência desta. Nossos resultados mostram que a transição observada neste sistema é compatível com a classe de universalidade do modelo de Ising 2D, diferentemente dos outros estudos prévios via simulações MC [47, 115]. É importante notar que estes resultados foram obtidos como limites de baixas temperaturas de modelos térmicos e os resultados apresentados na ocasião foram interpretados como compatíveis com a classe de universalidade do modelo XY com anisotropia cúbica, corroborando o resultado apresentado na ref. [25]. Porém ao analisarmos os valores obtidos para os expoentes críticos, observamos que estes resultados também são compatíveis com os que nos obtivemos [9] se levarmos em conta a precisão numérica disponível na ocasião.

O caso 3NN, aparentemente, não havia sido simulado diretamente via método de MC e isto foi realizado neste trabalho. Para a transição ordem-desordem pela qual o sistema passa, diferentemente do caso 2NN, há um consenso entre os diferentes trabalhos realizados previamente os quais utilizaram diferentes técnicas como as expansões em série, matriz de transferência, métodos variacionais de *cluster*, além dos argumentos de simetria para a construção de um hamiltoniano LGW. A transição é fortemente de primeira ordem, com uma descontinuidade visível na densidade quando calculada em função do potencial químico.

Este resultado é bastante interessante, pois aumentando a camada de exclusão, a natureza da transição de fase é modificada.

Para o gás de rede 4NN foi encontrada, por meio das simulações, uma transição ordem-desordem contínua na classe de universalidade do modelo de Ising. É importante ressaltar que usualmente, por meio de simulações não é possível garantir que uma dada transição é de primeira ordem muito fraca ou se é de segunda ordem, como o que ocorre, por exemplo, para o modelo de Potts de cinco estados [116]. Esta imprecisão ocorre devido ao fato de que mesmo que o comprimento de correlação permaneça finito numa transição de primeira ordem, este pode assumir um valor bastante grande que pode ser maior do que o sistema simulado, resultando em uma aparente transição contínua, com propriedades de escala de tamanho finito como as descritas na Seção (2.7.5). Há, entretanto, uma grande diferença entre o modelo de Potts de q -estados e os gases de rede aqui estudados. Para o modelo de Potts, a teoria de campo médio [108] prediz que todas as transições para $q \geq 3$ são de primeira ordem. Contudo, as flutuações modificam a ordem da transição do modelo com $q = 3$ e 4 para segunda ordem, e fazem com que no caso $q = 5$ a transição seja de primeira ordem, porém muito fraca [107]². A importância das flutuações diminui para valores grandes de q e a teoria de campo médio se torna progressivamente mais precisa - todas as transições para $q > 4$ são de primeira ordem. Para gases de rede, por outro lado, a teoria de campo médio (LL) prediz que a transição deve ser de segunda ordem até a exclusão 2NN e de primeira ordem para os casos com maiores camadas de exclusão. De fato, obtivemos transições contínuas para os casos 1NN e 2NN e uma transição de primeira ordem para o 3NN. Porém, diferentemente do modelo de Potts, a concordância com a teoria de campo médio se desfaz no sistema com exclusão 4NN e se reestabelece no 5NN³. O fato de não haver transições de segunda ordem induzidas por flutuações que precedam esta

²Os termos “forte” e “fraco” para uma transição de primeira ordem se referem à diferença de energia entre as duas fases, coexistentes no ponto de transição, ser maior ou menor.

³Esta observação havia sido feita na Ref. [98] porém a argumentação usada pelo autores (seguindo a Ref. [31]) de que o fato responsável pela natureza (ordem) da transição seria a “rugosidade” da partícula ao invés de somente a camada de exclusão não é clara, uma vez que não quantifica e tampouco realiza previsões para camadas de exclusão maiores.

transição, já que a transição do caso 3NN é descontínua, sugere que a transição do 4NN não é de primeira ordem (bastante) fraca ao invés de uma de segunda ordem diferentemente do ocorrido nas transições contínuas no modelo de Potts de 3 e 4 estados em relação a transição descontínua deste modelo com 5 estados. Além do mais, os expoentes críticos obtidos colocam o caso 4NN diretamente na classe de universalidade do modelo de Ising. Então, seria muita coincidência que a criticalidade de Ising fosse somente um cruzamento (*crossover*) na direção de uma transição de primeira ordem. Conjecturamos, de fato, que o sistema com exclusão 4NN não é o único que apresentará uma transição contínua nos casos de maiores camadas de exclusão. Esta conjectura é baseada na observação que a medida que a região de exclusão é aumentada, o sistema se aproxima do limite contínuo no qual a rede se torna irrelevante. A fusão em sistemas 2D contínuos é guiada por defeitos topológicos (*dislocations*) e é de segunda (na verdade, infinita) ordem, pertencendo a classe de universalidade de Kosterlitz-Thouless [109–111, 117–119]. Claramente, isto não pode ser reconciliado com a previsão LL de uma transição de primeira ordem para todas as exclusões acima de 2NN. Então, devem haver outros gases de rede com exclusões maiores que 5NN os quais também devem apresentar transições contínuas. A única forma de encaixar este fato na teoria LL é relaxar a chamada “regra de Lifshitz” a qual proíbe as representações para as quais a parte antisimétrica de seus produtos diretos contém uma representação vetorial. Isto, entretanto, destruiria por completo a teoria LL uma vez que o número de representações possíveis para a construção de um hamiltoniano LGW invariante seria infinito.

É bastante difícil compreender o mecanismo que provoca a mudança de natureza de uma transição de primeira ordem, prevista pela teoria de campo médio, para uma de segunda ordem quando as flutuações são levadas em consideração. Em duas dimensões, entretanto, este fato parece ser bastante recorrente como é demonstrado pelo modelo de Potts de 3 e 4 estados os quais passam por transições contínuas apesar da presença de invariantes de terceira ordem nas suas energias livres obtidas por meio de campo médio. Neste trabalho, foi encontrado que outro mecanismo também é possível - as flutuações podem invalidar

a condição de Lifshitz, transformando uma transição de fase de primeira ordem em uma de segunda induzida por flutuações. Na visão da nossa conjectura em que os casos 1NN, 2NN e 4NN não são os únicos gases de rede os quais passam por transições contínuas, seria interessante ver quais as exclusões de mais alta ordem que também apresentariam transições contínuas e o que distingue estes sistemas dos que passam por transições de fase ordem-desordem descontínuas.

No capítulo 4 foi discutida uma proposta para a energia livre da fase fluida de um gás de rede formado por partículas quadradas duras e de lados paralelos à rede subjacente. É importante ressaltar que esta proposta tem por objetivo descrever de uma forma simples a fase **fluida** deste sistema, o que faz com que os resultados obtidos não se apliquem em densidades maiores, muito menos na região crítica. No caso 2NN, a diferença entre a equação de estado proposta e os resultados da simulação MC é visível para frações de volume próximas a 0.5. Abordagens mais complexas ao problema, como a que foi desenvolvida nos trabalhos baseados na LFMT (*lattice fundamental measure theory*) [120], também apresentam desvios análogos nesta região [89]. Esta teoria fornece uma equação de estado (na verdade, possibilita a obtenção da energia livre) apresentando um bom acordo com os resultados da simulação para densidades intermediárias (como pode ser visto na Fig. (4.4)). Porém, falha na descrição das propriedades críticas do modelo, apesar de prever uma transição de segunda ordem para o sistema em acordo com este trabalho [9] e com a maioria dos estudos prévios para este sistema, como pode ser visto na Tabela 3.1. A predição de uma transição para uma fração de volume $\phi \approx 0.764$ ($\rho \approx 0.191$) não foi confirmada pelas nossas simulações. Porém, para valores da fração de volume superiores aos da transição encontrada nas nossas simulações ($\rho_c \approx 0.233$, ver Cap. 3), novamente a proposta desta teoria volta a ter um bom acordo com os resultados numéricos, o que nos leva a concluir que a energia livre proposta na Ref. [89] é bastante precisa na descrição da fase colunar. No caso 5NN, também é notado um desvio entre os resultados obtidos nas simulações e os previstos pela Eq. (4.8). Infelizmente a Ref. [89] não disponibiliza a equação de estado para este

modelo, sendo assim necessário aplicar todo o formalismo desenvolvido na Ref. [120] para a obtenção da expressão desejada. Este é um ponto importante que deve ser ressaltado: a expressão obtida neste trabalho [10] tem o mesmo grau de precisão que os resultados da Ref. [89] quando comparada às simulações. Como foi comentado no Cap. 4, os resultados do caso 2NN obtidos na Ref. [89] não aumentam consideravelmente a precisão obtida anteriormente com técnicas como os métodos variacionais de *cluster* [34] e além disto, são iguais aos obtidos previamente por Temperley [105]. Obtivemos que na fase fluida, para frações de volume $\phi < 0.5$, a equação de estado aqui proposta é bastante simples e de boa precisão. Infelizmente, devido à sua simplicidade, esta equação de estado não é capaz de capturar fenômenos mais complexos que ocorrem a densidades mais altas, e nesta situação, uma abordagem seguindo uma linha como a desenvolvida por Cuesta e colaboradores (ver ref. [120] e referências lá contidas) deve ser utilizada. Uma das vantagens da equação de estado aqui desenvolvida é a notável simplicidade de sua aplicação nos gases com quadrados de diferentes lados, onde somente é necessária a substituição do valor desejado de λ na equação (4.8). Esta simplicidade contrasta com os resultados da Ref. [89], onde a medida que a região de exclusão aumenta, uma maior quantidade de termos são necessários na energia livre, levando a uma forma muito mais complicada do que a da Eq. (4.8).

5.1 Extensões do Trabalho

A primeira extensão possível é a aplicação das técnicas utilizadas neste trabalho em redes cuja coordenação pode ser maior ou menor do que a da rede quadrada, como no caso da rede triangular e *honeycomb*. É sabido que estas redes apresentam uma configuração de empacotamento máximo unicamente definida, o que possivelmente levará a um acordo entre as teorias aproximadas (expansões em séries, métodos variacionais de *cluster*, etc) e a teoria LL de campo médio. Nesta visão a rede quadrada, aqui estudada, é a mais patológica, pois em diversas situações não possui a configuração de empacotamento máximo

unicamente definida. Seria interessante a realização de simulações MC explícitas da situação onde uma partícula de núcleo extenso interage atrativa/repulsivamente com as camadas de exclusão mais altas nas diversas redes. Resultados prévios para estes sistemas mostram que alguns casos podem apresentar diagramas de fase semelhantes ao de fluidos reais (como o apresentado pelo argônio), porém como estes trabalhos são bastante antigos em algumas situações os resultados são inconclusivos via as teorias de aproximação e é possível que com as simulações essas situações se tornem mais claras.

Outra extensão interessante é o caso onde o gás de rede se encontra sob a ação de um campo gravitacional. Este modelo simples pode ser usado como modelo para a compactação de materiais granulares [121, 122]. A aplicação da LFMT para este sistema seria interessante a fim de comparar os resultados obtidos por meio dela com os da simulação MC. Uma proposta semelhante foi usada com esferas duras em comparação com a FMT [123]. Outra possibilidade é o estudo de misturas de cubos e quadrados de diferentes tamanhos pensando nestes como constituintes básicos de um modelo para segregação de materiais granulares [124].

Apêndice A

Técnica da repesagem de histogramas

Usualmente o método de Monte Carlo envolve várias diferentes simulações, cada uma com diferentes variáveis independentes que, no caso do ensemble grande canônico, são μ , T e V . Com estes resultados é possível identificar as diferentes fases pelas quais o sistema passa, bem como determinar as propriedades termodinâmicas de interesse, como foi visto no Cap. 2. A obtenção destas quantidades termodinâmicas se dá por meio de médias de ensemble, utiliza-se o estimador (2.4) quando um processo de amostragem por importância é realizado. Entretanto, Ferrenberg e Swendsen [125]¹ mostraram que é possível obter mais informações a partir dos dados gerados numa única simulação para uma dada condição (μ_0 e T_0), utilizando os histogramas de energia acumulados ao longo da simulação². Este apêndice tem como objetivo explicar e exemplificar a utilização dos métodos desenvolvidos nas referências [125,126] para a análise dos dados, usados na determinação das propriedades críticas dos gases de rede no Cap. 3. Primeiramente será discutida a versão mais simples do método a qual ficou conhecida como método do histograma único e posteriormente o método mais geral desenvolvido com a finalidade de combinar histogramas com diferentes μ 's e T 's - o método dos histogramas múltiplos.

¹O trabalho [125] não foi o primeiro onde as idéias baseadas nas distribuições obtidas nas simulações foram utilizadas, porém foi a partir deste trabalho que estas passaram a ser amplamente utilizadas.

²Na referência [125] esta técnica foi aplicada ao modelo de Ising, por isto usaremos os histogramas de energia, mas o método é completamente geral sendo extensível a outros observáveis, como a magnetização.

A.1 Método do histograma único

O problema proveniente do alto custo computacional da realização de diversas simulações se torna mais evidente na região crítica, uma vez que uma pequena variação em algum dos parâmetros de controle leva a grandes alterações nas funções resposta, como pode ser visto nos picos apresentados pelo calor específico e susceptibilidade. A identificação da região crítica e determinação de suas propriedades, requerem que diversas simulações sejam realizadas com a finalidade de determinar precisamente os pontos de máximo e de mínimo das quantidades de interesse: calor específico, susceptibilidade, parâmetro de ordem, cumulante de Binder. Deve ser notado (como foi discutido no Cap. 2) que cada uma destas quantidades apresenta seu ponto de transição (máximo ou mínimo, dependendo da quantidade) em diferentes temperaturas, as quais são dependentes do tamanho do sistema. A partir das propriedades de escala destas quantidades é possível a obtenção dos diversos expoentes críticos.

A proposta do método da repesagem de histogramas é ir além do resultado *usual* da simulação MC, uma vez que é capaz de determinar quantidades termodinâmicas ao longo de toda uma região do espaço de parâmetros, inclusive ao longo da região crítica, a partir de uma única simulação. Isto ocorre porque ao invés de simplesmente ter um conjunto discreto de pontos (resultados das diferentes simulações), o método realiza uma extrapolação a partir dos histogramas acumulados numa simulação realizada em μ_0 e T_0 . Esta extrapolação permite obter um dado observável de forma contínua, bem como determinar com precisão a posição do máximo e sua altura. Na abordagem usual, deve ser notado, que nenhum dos diferentes pontos gerados realmente é o máximo do observável³.

O método parte dos dados brutos obtidos em uma simulação em dadas condições, por

³A solução normalmente utilizada para este problema é ajustar uma curva contínua aos resultados das diferentes simulações.

exemplo numa temperatura T_0 (β_0) e a partir da expressão do estimador da simulação MC,

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}},$$

possibilita o cálculo das diferentes quantidades de interesse para **qualquer** outra temperatura desejada. Para isto é só notar que uma vez que os dados originais foram gerados de acordo com a distribuição de Boltzmann na temperatura T_0 , ou seja,

$$p_{\mu_i} = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta_0 E_{\mu_i}},$$

o estimador numa temperatura T é dado por

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} e^{-(\beta-\beta_0)E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M e^{-(\beta-\beta_0)E_{\mu_j}}}. \quad (\text{A.1})$$

Esta é a equação fundamental do método da repesagem de histogramas. Além do trabalho original [125], muitas de suas revisões fizeram uso de histogramas de energia, o que acarreta algumas limitações ao método, como por exemplo a necessidade de discretizar (*binning*) a distribuição de energia de sistemas contínuos⁴. Nos últimos anos, o aumento da capacidade de armazenamento dos computadores permitiu que as séries temporais das diferentes quantidades de interesse fossem guardadas em disco, o que dispensa o uso de histogramas (multi)dimensionais ao longo da simulação, permitindo uma maior flexibilidade na análise dos dados.

⁴Para que não seja preciso fazer *binning* nos sistemas discretos, é necessário o conhecimento do número de possíveis estados de energia, mas uma vez que este número é conhecido, o histograma se torna mais preciso pois estará contando em cada intervalo (*bin*) do histograma somente a energia correspondente àquela faixa de energia.

Infelizmente, como a simulação MC não realiza uma amostragem de todo o espaço de fase (como foi ressaltado na seção (2.3)) os resultados de uma dada simulação à temperatura T_0 só poderão ser repesados para uma região próxima a ela. Para estabelecermos um critério para a temperatura que limita a região de repesagem, consideramos que a diferença entre o valor estimado para a energia numa dada temperatura T e o valor obtido na temperatura original T_0 deva ser menor do que a meia largura do histograma para a energia em T_0 , ou seja,

$$|\langle e \rangle(T) - \langle e \rangle(T_0)| \leq \Delta e(T_0).$$

A meia largura Δe do histograma de energia pode ser relacionada ao calor específico por $(\Delta e)^2 \equiv \langle (e - \langle e \rangle)^2 \rangle = \langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2 = C(\beta_0)/\beta_0^2 V$ e usando a expansão de Taylor para a energia $\langle e \rangle(T) = \langle e \rangle(T_0) + C(T_0)(T - T_0) + \dots$, podemos escrever $C(T_0)(T - T_0) \leq T_0 \sqrt{C(T_0)/V}$ ou

$$\frac{|T - T_0|}{T_0} \leq \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{1}{\sqrt{C(T_0)}}. \quad (\text{A.2})$$

Como $C(T_0)$ é conhecido, temos uma estimativa para a temperatura T até onde a extrapolação pode ser realizada. Um observação interessante sobre a propriedade de escala desta relação é que na região crítica $C(T_0) \sim L^{\alpha/\nu}$ o que implica que

$$\begin{aligned} \frac{|T - T_0|}{T_0} &\sim L^{-d/2} L^{-\alpha/2\nu} \\ &\sim L^{-(d\nu + \alpha)/2\nu} \\ &\sim L^{-1/\nu} \end{aligned}$$

onde foi usada a relação de hiper-escala $\alpha = 2 - d\nu$. Interessantemente, a região de valores da temperatura reduzida t para a qual uma dada variável de escala x ($x = L^{1/\nu} t$) nos cálculos de *finite size scaling* também escala como $L^{-1/\nu}$. Isto significa que o domínio de valores de x para os quais podemos estimar a função de escala $\tilde{\chi}(x)$ usando apenas uma simulação realizada na temperatura crítica T_c não é alterado com o aumento do tamanho

do sistema. Isto faz com que o método do histograma único seja bastante conveniente para diversos cálculos de *finite size scaling*.

Outro fato interessante é estabelecer o efeito do número de medidas n feitas ao longo da simulação na região de repesagem. Podemos obter uma estimativa exigindo que o número de entradas num dado intervalo do histograma seja muito maior do que um, digamos k . Assumindo que a distribuição de energia é aproximadamente gaussiana, podemos escrever este critério como

$$\frac{n}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp \left[-\frac{[U(T) - U(T_0)]^2}{2\sigma_E^2} \right] = k. \quad (\text{A.3})$$

Como foi feito anteriormente, podemos eliminar a diferença $U(T) - U(T_0)$ em favor de ΔT e rearranjando a expressão acima, encontramos que $\Delta T \sim \sqrt{\log n}$. Deve ser notado que este é um crescimento lento da região de repesagem com o número de medidas n realizado, ou seja, aumentar o tempo de simulação não favorece a região de repesagem.

A figura (A.1a) compara o calor específico para o modelo de Ising obtido por meio da repesagem de histogramas com o resultado exato [127] e pode-se perceber que a medida que nos afastamos do ponto onde a simulação foi realizada, a qualidade (no sentido da obtenção do resultado via repesagem igual ao de uma simulação direta naquela temperatura) vai se deteriorando. A deteriorização da qualidade dos histogramas repesados com a distância à temperatura original pode ser visto nos histogramas da figura (A.1b). O histograma repesado para a temperatura mais distante é, com certeza, diferente do que seria obtido numa simulação direta (na figura são mostrados os resultados exatos de Beale [129] para fins de comparação). É importante perceber o grande desvio existente nos pontos mais distantes da região central onde a estatística obtida na simulação a temperatura T_0 é muito baixa.

A forma encontrada para obter os observáveis ao longo de uma região maior do espaço de parâmetros é o uso de múltiplos histogramas gerados em diferentes temperaturas e combinados convenientemente [126], como será visto na seção seguinte.

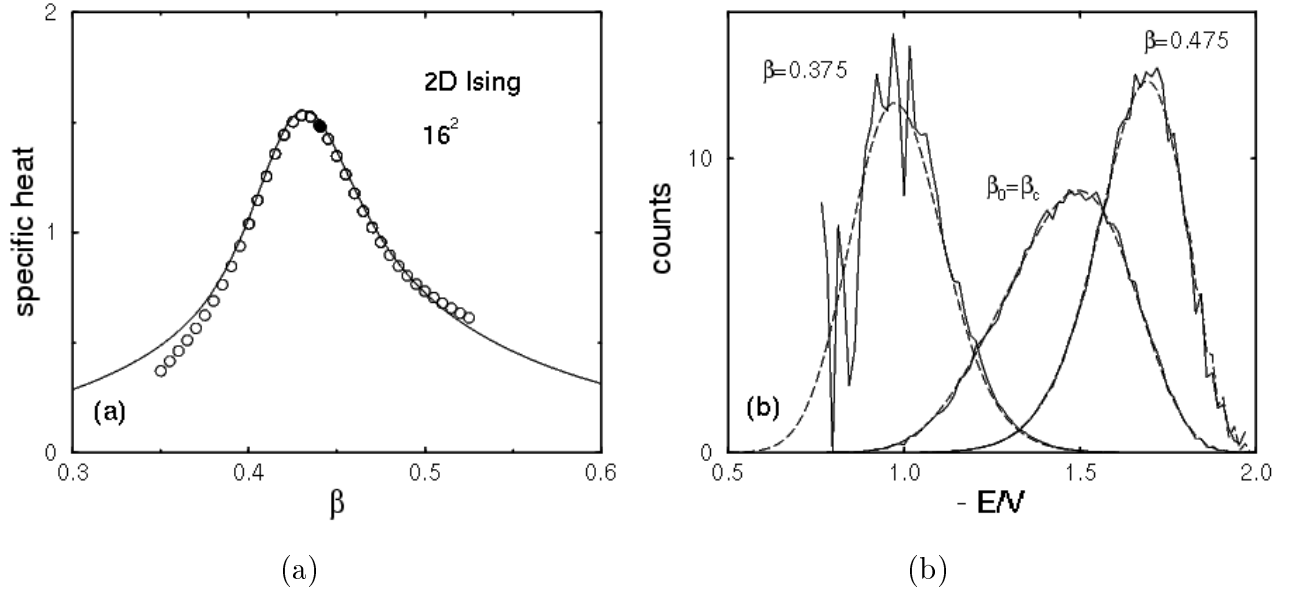


Figura A.1: (a) Calor específico do modelo de Ising 2D numa rede quadrada 16×16 calculado via repesagem de uma única simulação MC realizada à temperatura $\beta_0 = \beta_c \approx 0.44$. O valor obtido da simulação direta está marcado pelo ponto escuro. A linha contínua é a solução exata de Kaufman [127, 128]. (b) O correspondente histograma de energia a temperatura β_0 , e repesado para as temperaturas $\beta = 0.375$ e $\beta = 0.475$. A linha tracejada corresponde aos resultados exatos obtidos de expressão exata de Beale [129]. Figuras da ref. [130].

A.2 Método dos histogramas múltiplos

Uma das vantagens do uso de simulações MC é a possibilidade de obter e caracterizar o diagrama de fase do sistema, o que envolve a determinação de observáveis numa grande região do espaço de parâmetros. Como foi visto na seção anterior, o método de repesagem de histogramas pode ser utilizado na obtenção das propriedades de interesse numa região próxima (da ordem de $L^{-1/\nu}$ na região crítica) aos parâmetros onde a simulação original foi realizada. Realizando algumas simulações que apresentam superposição de suas regiões de energia, podemos combinar os resultados das repesagens individuais e obter as propriedades num domínio maior do espaço de parâmetros sem a necessidade da realização de novas simulações. O método dos histogramas múltiplos faz exatamente isto, mas ao invés de combinar (adequadamente) os diferentes resultados para um dado observável, o método

otimiza a obtenção da densidade de estados do sistema, a qual esta relacionada a função de partição e a partir desta determinar as demais propriedades de interesse.

O método é bastante geral e pode combinar qualquer número de histogramas desde que haja uma superposição nas energias medidas ao longo das diferentes simulações. Uma grande vantagem do método dos histogramas múltiplos é o fato que este permite adicionar outras simulações à análise dos dados tanto com a finalidade de aumentar a precisão obtida quanto de estender a região de extrapolação dos resultados. Este fato permite um planejamento tanto da temperatura quanto do tempo de simulação para futuras simulações que venham a ser realizadas.

Primeiramente, notamos que a probabilidade de uma dada configuração com energia E ser gerada numa simulação MC com amostragem por importância (de acordo com a distribuição de Boltzmann) é

$$p(E) = \rho(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z}, \quad (\text{A.4})$$

onde $\rho(E)$ é a densidade de estados com energia E e Z é a função de partição do sistema. Ao longo da simulação de MC, temos que a probabilidade de encontrar o sistema com energia E é simplesmente o número de vezes a qual esta aparece ao longo de n medidas, ou seja,

$$p_{est}(E) = \frac{N(E)}{n}. \quad (\text{A.5})$$

Com esta expressão podemos reescrever a densidade de estados, Eq.(A.4), como

$$\rho_{est}(E) = \frac{N(E)}{n} \frac{Z}{e^{-\beta E}}. \quad (\text{A.6})$$

Ao realizarmos R simulações em diferentes temperaturas T_i (β_i), estas fornecem estimativas diferentes das quantidades $\rho_i(E)$ e Z_i , as quais devem concordar entre si, já que são características do sistema e não de uma dada simulação. Como já foi discutido anteriormente (ver Cap. 2), devido ao tamanho e tempo de simulação finitos apenas uma parte do

espaço de fase é explorada ao longo de uma dada simulação⁵, fazendo com que as estimativas obtidas sejam diferentes em cada simulação. A estimativa para a densidade de estados obtida na simulação i é ⁶

$$\rho_i(E) = \frac{N_i(E)}{n_i} \frac{Z_i}{e^{-\beta_i E}}. \quad (\text{A.7})$$

A idéia básica do método consiste em encontrar uma maneira de combinar estas diferentes estimativas para ρ_i de forma a obter a melhor estimativa para a ρ verdadeira do sistema, ou seja, devemos encontrar quais os pesos apropriados para a realização de uma média ponderada. As diferentes estimativas para a densidade de estado ρ_i do sistema levam em conta o número de entradas em cada *bin* de energia do respectivo histograma e será melhor onde este número $N_i(E)$ for grande, e será pior quando $N_i(E)$ tiver poucas, ou nenhuma, entrada. A idéia básica do método é atribuir um peso maior quando um dado histograma tem um maior número de entradas para uma dada energia⁷ em relação aos demais histogramas. Escreveremos a densidade de estados do sistema como a média ponderada das diferentes estimativas $\rho_i(E)$ obtidas para cada temperatura T_i

$$\rho(E) = \sum_{i=1}^R w_i(E) p_i(E) e^{\beta_i E} Z_i, \quad (\text{A.8})$$

onde os pesos $w_i(E)$ estão sujeito ao vínculo

$$\sum_{i=1}^R w_i(E) = 1. \quad (\text{A.9})$$

Escolheremos os pesos $w_i(E)$ de tal forma que a variância na densidade de estados estimada seja mínima. Para isto usaremos o fato de que as flutuações em diferentes simulações são

⁵Isto ocorre mesmo que a condição de ergodicidade seja observada, já que esta exige uma probabilidade finita mas não a realização explícita de cada configuração.

⁶A distribuição de probabilidades p e a densidade de estados $\rho(E)$, presentes na Eq. (A.4), são funções da média de ensemble do número de entradas no bin E , $\langle N_i(E) \rangle$, e não dos valores obtidos em cada simulação, $N_i(E)$. Outro fato importante é que a distribuição de $N_i(E)$ será poissoniana, o que implica que a variância desta quantidade será proporcional ao seu valor médio $\langle N_i(E) \rangle$.

⁷Discutiremos inicialmente somente levando a energia em consideração, posteriormente será apresentado como os demais observáveis, como a magnetização, devem ser tratados.

descorrelacionadas, com isto a variância será dada por

$$\begin{aligned}
\delta^2 \rho(E) &= \langle \rho^2(E) \rangle - \langle \rho(E) \rangle^2 \\
&= \sum_{i=1}^R w_i^2(E) e^{2\beta_i E} Z_i^2 \left[\langle p_i^2(E) \rangle - \langle p_i(E) \rangle^2 \right] \\
&= \sum_{i=1}^R w_i^2(E) e^{2\beta_i E} Z_i^2 \left[\frac{\langle N_i^2(E) \rangle}{n_i^2} - \frac{\langle N_i(E) \rangle^2}{n_i^2} \right] \\
&= \sum_{i=1}^R w_i^2(E) e^{2\beta_i E} Z_i^2 \langle N_i(E) \rangle / n_i^2 \\
&= \sum_{i=1}^R w_i^2(E) e^{2\beta_i E} Z_i^2 \rho(E) / n_i e^{-\beta_i E} / Z_i \\
&= \sum_{i=1}^R w_i^2(E) e^{\beta_i E} Z_i \rho(E) / n_i
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Agora, calcularemos os pesos $w_i(E)$ que minimizam a Eq. (A.10). Para que o vínculo (A.9) seja respeitado, necessitaremos utilizar um multiplicador de Lagrange λ de tal forma que,

$$\frac{\partial}{\partial w_i(E)} \left[\delta^2 \rho(E) + \lambda \sum_{i=1}^R w_i(E) \right] = 0,$$

resultando na seguinte expressão para os pesos $w_i(E)$:

$$w_i(E) = \frac{\lambda n_i}{\rho(E) e^{\beta_i E} Z_i}. \tag{A.11}$$

Substituímos este resultado na Eq. (A.9) e determinamos o multiplicador λ

$$\lambda = \left[\sum_{i=1}^R e^{-\beta_i E} / \rho(E) n_i / Z_i \right]^{-1}.$$

Este em conjunto com a Eq. (A.11) ao serem substituídos na Eq. (A.8), resulta em

$$\begin{aligned}
\rho(E) &= \sum_{i=1}^R \frac{n_i e^{-\beta_i E} / Z_i}{\sum_{j=1}^R e^{-\beta_j E} n_j / Z_j} p_i(E) e^{\beta_i E} Z_i \\
&= \sum_{i=1}^R \frac{n_i}{\sum_{j=1}^R e^{-\beta_j E} n_j / Z_j} \frac{N_i(E)}{n_i} \\
&= \sum_{i=1}^R \frac{N_i(E)}{\sum_{j=1}^R e^{-\beta_j E} n_j / Z_j}. \tag{A.12}
\end{aligned}$$

Na expressão para $\rho(E)$, as únicas grandezas ainda não conhecidas são as funções de partição, Z_i . Felizmente, é possível obter estas grandezas usando o fato de que cada uma das funções de partição é função das demais,

$$Z_k = \sum_E \rho(E) e^{-\beta_k E} = \sum_E \frac{\sum_i N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j) E}}. \tag{A.13}$$

Estas equações podem ser resolvidas por iteração, ou seja, dada uma estimativa inicial para os diferentes Z_k usa-se a Eq.(A.13) para obter os novos valores e repete-se sucessivamente até que a precisão desejada seja obtida. Uma vez determinadas as funções de partição Z_k , é possível calcular a **função de partição Z do sistema** :

$$Z(\beta) = \sum_E \frac{\sum_i N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta - \beta_j) E}}. \tag{A.14}$$

A partir da qual é possível obter as demais grandezas. Por exemplo, a energia do sistema é dada por

$$\begin{aligned}
U(\beta) &= \sum_E E \rho(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_E E \frac{\sum_i N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta - \beta_j) E}}. \tag{A.15}
\end{aligned}$$

Aplicaremos o método descrito a diferentes sistemas com a finalidade de mostrar as suas

vantagens e os detalhes de sua aplicação. É importante notar que este método é muito mais complicado do que a realização direta das simulações, porém ainda compensador. A seguir apresentaremos a sua aplicação ao modelo de Ising, ao gás de rede e ao gás com exclusão até segundos vizinhos (caso 2NN do Capítulo 3).

A.2.1 Modelo de Ising

Nesta seção, aplicaremos o método dos histogramas múltiplos ao modelo de Ising bidimensional e descreveremos uma série de detalhes decorrentes da implementação do método. A obtenção dos histogramas foi realizada a partir de cinco simulações numa rede 32×32 em diferentes temperaturas, $T_i = 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6$, em cada uma destas o tempo total foi de 10^7 MCS e as entradas nos histogramas foram adquiridas a cada 10 MCS. Os histogramas são mostrados na Fig.(A.2). Este sistema, como todos os estudados neste trabalho, tem espectro de energias discreto⁸.

O primeiro detalhe a ser percebido para a aplicação do método é identificar a ordem de grandeza dos diferentes termos da Eq.(A.13). O numerador não apresenta problema mesmo no caso de simulações bastante longas pois, normalmente, não teremos números maiores que 10^8 ou 10^9 e que de qualquer forma sempre serão menores do que n_j (presente no denominador), então a razão destes dois números sempre será menor do que um. As dificuldades no cálculo aparecem nos demais termos do denominador: Z_j^{-1} e $e^{-\beta_j E}$, os quais envolvem exponenciais da energia **total** do sistema. O principal problema reside no fato de que o computador não consegue representar um número da ordem de e^{2000} , o máximo é de $\approx 10^{300}$ (o mesmo ocorre para números muito pequenos como $\approx 10^{-300}$), este problema se estende à função de partição Z_j uma vez que esta é definida como soma destas exponenciais. A solução para este problema é trabalhar com os logaritmos dos valores envolvidos já que estes não excederão os limites do computador. Para que seja possível realizar a soma,

⁸Para o modelo de Ising bidimensional numa rede 32×32 os possíveis valores de energia são: $-2048, -2044, \dots, -4, 0, 4, \dots, 2048$, onde utilizamos $J = 1$. Para a magnetização teremos $-1024, -1022, \dots, -2, 0, 2, \dots, 1022, 1024$.

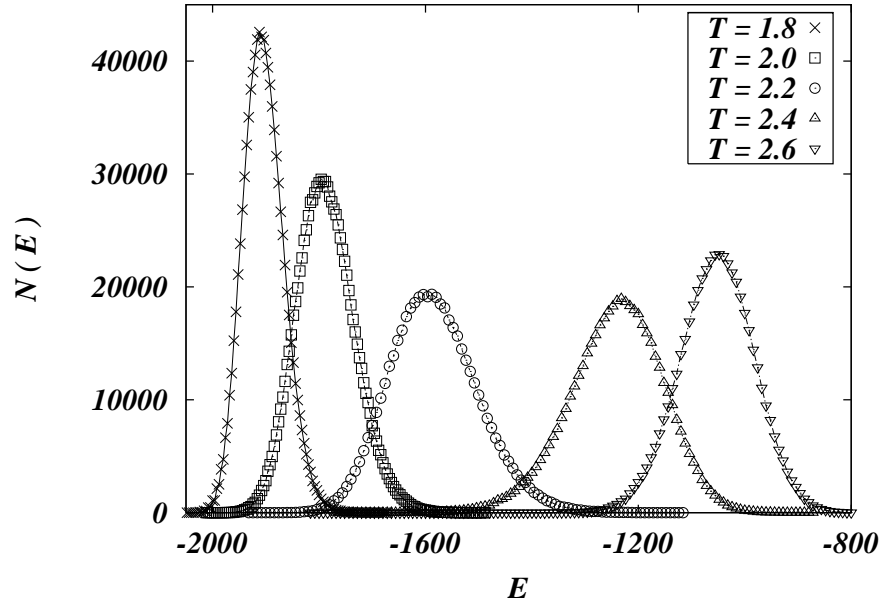


Figura A.2: Histogramas $N(E)$ das energias medidas para o modelo de Ising bidimensional numa rede quadrada 32×32 em cinco simulações de 10^7 MCS utilizando o algoritmo de Metropolis (seção 2.5). As temperaturas nas quais as simulações foram realizadas são (da esquerda para direita): $T = 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6$.

devemos obter uma expressão que leve em conta o fato de que os números que desejamos somar não são conhecidos, apenas os seus logaritmos o são. Podemos escrever o logaritmo da soma de dois números x_1 e x_2 , cujos logaritmos são l_1 e l_2 como

$$\begin{aligned}
 \log(x_1 + x_2) &= \log(e^{l_1} + e^{l_2}) \\
 &= \log(e^{l_1}(1 + e^{l_2-l_1})) \\
 &= l_1 + \log(1 + e^{l_2-l_1})
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

Onde usamos o fato de que $l_1 \geq l_2$, caso isto não ocorra, podemos trocar l_1 por l_2 na expressão⁹. Infelizmente, o uso dos logaritmos implica em um custo computacional muito maior do que o de uma soma simples, mas deve ser observado que o resultado final do método resultará em um custo computacional muito menor do que a realização explícita de

⁹A linguagem C tem uma biblioteca matemática chamada **log1p(x)** para o cálculo de números do tipo $\log(1+x)$ com x pequeno.

muitas simulações isoladas nas diferentes temperaturas.

Para obter a expressão que envolve os logaritmos das funções partição Z_k , começamos notando que estes valores serão determinados a partir da soma de outros números, os quais podem apresentar valores grandes ou pequenos, ou seja,

$$\ln Z_k = \ln \left(\sum_E x_E \right) = \ln (x_{E_1} + x_{E_2} + x_{E_3} + \dots) \quad (\text{A.17})$$

onde

$$x_E = \frac{\sum_i N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E}}. \quad (\text{A.18})$$

Como foi comentado anteriormente, não conhecemos diretamente os valores dos x_E , somente seus logaritmos l_x , os quais podem ser escritos como

$$l_x = \ln \left(\sum_i N_i(E) \right) - \ln \left(\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E} \right). \quad (\text{A.19})$$

Os termos que estão presentes no somatório no último termo da Eq. (A.19) podem apresentar problemas ao serem representados no computador, porém ao analisarmos o seu logaritmo

$$\ln \left(\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E} \right) = \ln (y_1 + y_2 + y_3 + \dots), \quad (\text{A.20})$$

onde

$$\ln y_1 = \ln n_1 + (\beta_k - \beta_1)E - \ln Z_1, \quad (\text{A.21})$$

percebemos que não haverá problema para sua representação e também notamos que neste termo estão presentes os logaritmos das funções partição $\ln Z_k$, o qual é justamente a grandeza que estamos calculando, por iteração, no início da Eq. (A.17).

O programa realiza um *loop* para calcular a soma dos y_i a partir dos seus logaritmos, via Eq. (A.16), o que possibilita a determinação dos logaritmos de x_E , que por sua vez em outro *loop* são somados para a obtenção do $\ln Z_k$. Este resultado é utilizado na próxima

interação até que a precisão desejada seja alcançada.

Outro problema que pode ser notado é o fato de na Eq.(A.15) aparecer o valor E o qual pode ser negativo e com isto gerar problemas no cálculo dos logaritmos. Resolvemos esta questão somando uma quantidade U_0 que faça com que nenhum nível de energia tenha um valor negativo ¹⁰, ou seja,

$$\ln [U(\beta) + U_0] = -\ln Z(\beta) + \ln \left[\sum_E (E + U_0)x_E \right] \quad (\text{A.22})$$

onde x_E foi definido na Eq. (A.18). Como novamente precisaremos usar o truque de somar números dos quais conhecemos somente os logaritmos, notamos que

$$\ln [(E + U_0)x_E] = \ln(E + U_0) + l_x, \quad (\text{A.23})$$

o que não implica em novas dificuldades, uma vez que já determinamos l_x .

O resultado do método para a obtenção da energia por spin¹¹ para o modelo de Ising 2D é mostrado na Fig.(A.3), onde pode-se notar que o acordo entre os valores obtidos diretamente em cada temperatura, representados por pontos, e os valores obtidos por meio do método dos histogramas múltiplos, representados pela linha contínua, é excelente. Aqui se torna evidente o poder do método: com um esforço computacional muito menor, da ordem do tempo de simulação necessário para a realização de apenas uma das simulações utilizadas, pode-se obter a energia de forma quase contínua (passos de $\delta\beta = 0.001$). Demais simulações foram realizadas no intervalo para averiguar a precisão do método.

Até agora o método dos histogramas múltiplos foi discutido em termos dos histogramas de energia obtidos em diferentes temperaturas (β_i), mas na realidade o método não depende dos resultados serem acumulados na forma de histogramas, ou seja, podemos combinar

¹⁰A mesma solução pode ser utilizada no caso da magnetização, mas neste caso também podemos utilizar o módulo ao invés do seu valor real.

¹¹Deve ser lembrado que em **todas** as equações anteriores o valor da energia E presente nas fórmulas é a energia total do sistema e não a energia por spin.

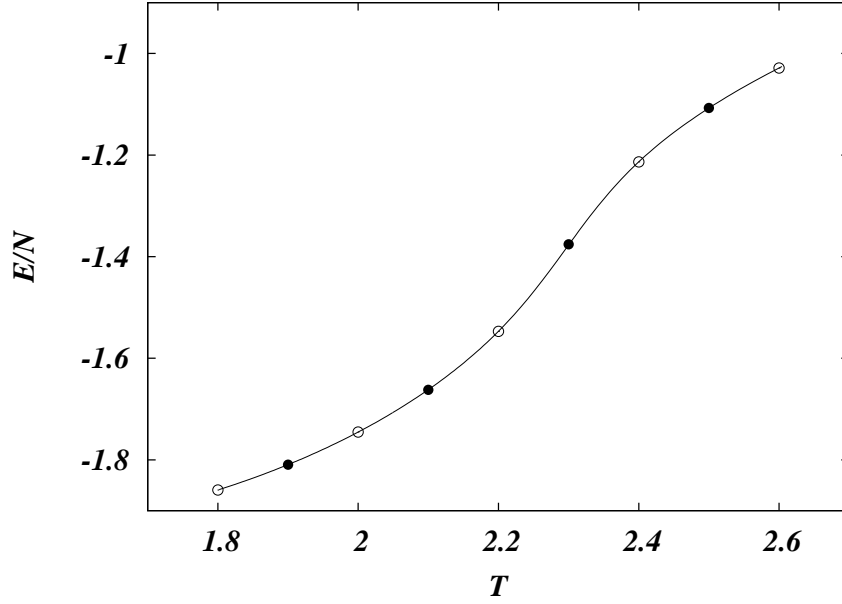


Figura A.3: Energia por spin para o modelo de Ising bidimensional numa rede quadrada 32×32 . Os pontos vazados são os resultados para cada uma das simulações apresentadas na Fig. (A.2), enquanto que a linha contínua é o resultado obtido via o método dos histogramas múltiplos. Os pontos sólidos correspondem à outras simulações, realizadas com a finalidade de verificar o método.

diretamente a série temporal das diversas simulações como fizemos com os seus histogramas.

Para isto, reescrevemos a Eq.(A.13) como

$$\begin{aligned}
 Z_k &= \sum_E \frac{\sum_i N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E}} \\
 &= \sum_{i,E} \frac{N_i(E)}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E}} \\
 &= \sum_{i,s} \frac{1}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta_k - \beta_j)E_{is}}} \tag{A.24}
 \end{aligned}$$

onde a soma sobre s é sobre todos os estados medidos ao longo da simulação i , e E_{is} é a energia total deste estado. As Eqs. (A.14) e (A.15) também podem ser reescritas nesta forma.

Para sistemas onde os níveis de energia são contínuos é melhor (em princípio) utilizar as equações na forma da Eq. (A.24), uma vez que não é necessário a realização de *binning*

para a produção do histograma. Porém, deve ser notado que o presente método acessará os arquivos de dados de cada simulação a cada passo da iteração, o que não ocorre no método do histograma único, apresentado no começo deste apêndice, que acessa estes dados somente uma única vez. Este ponto é de fundamental importância pois deve ser notado que no nosso exemplo do modelo de Ising onde as simulação possuem 10^6 entradas num arquivo (ao invés de acumuladas na forma de histograma) implica num número infinitamente maior de realizações das somas dos logaritmos presentes no cálculo das funções de partição Z_k . Para exemplificar, para uma precisão de 10^{-7} , menos de 1000 iterações são necessárias para convergência, então a soma será realizada da ordem de $1000 \times 5 \times 1025$ vezes ¹², o que no caso em questão é da mesma ordem de acessar somente uma vez a série temporal de todos os arquivos. Para a obtenção da energia no modelo de Ising foi observado que é mais vantajoso primeiramente gerar os histogramas a partir da série temporal e depois utilizar-los ao invés do uso da série temporal diretamente.

O principal problema do uso dos histogramas ocorre quando estamos interessados em obter informações sobre outras quantidades diferentes da energia do sistema. Por exemplo, no modelo de Ising estamos interessados em determinar a magnetização em função da temperatura, neste caso teremos que acumular os dados num histograma bidimensional, $N(E, M)$, o qual dependendo do tamanho do sistema pode ocupar uma grande quantidade de memória. Neste caso observa-se que quando o número de entradas no histograma for da ordem do tamanho da série temporal guardada, o custo computacional será independente do uso de histogramas.

Os demais observáveis do sistema podem ser obtidos primeiramente iterando-se a Eq.(A.24) e a partir dela determinando a função de partição do sistema em função da temperatura. Uma vez que esta é conhecida pode-se calcular o valor esperado de um observável Q a partir

¹²Este valor corresponde ao produto: número de iterações \times número de arquivos \times tamanho de cada histograma.

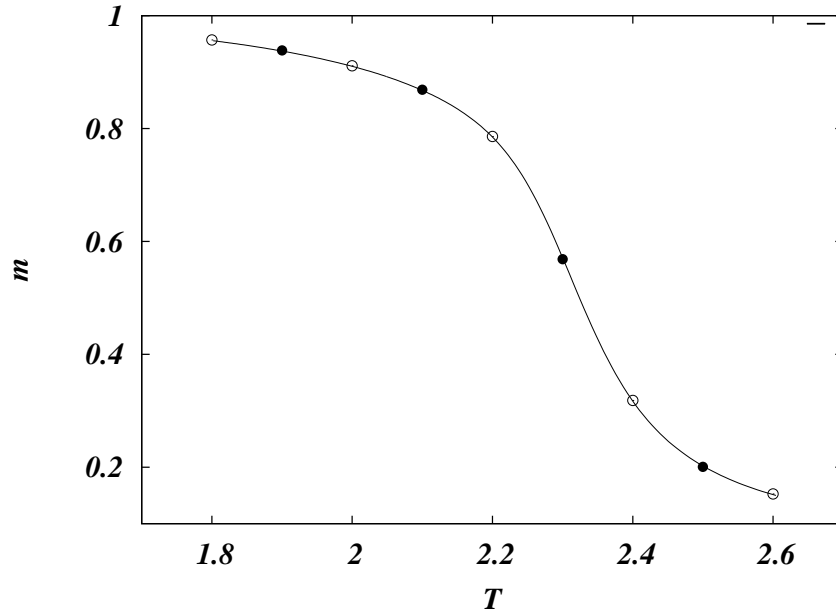


Figura A.4: Magnetização por spin para o modelo de Ising 2D na rede quadrada 32×32 . Os pontos vazados são os resultados para cada uma das simulações apresentadas na Fig. (A.2), enquanto que a linha contínua é o resultado obtido via o método dos histogramas múltiplos. Os pontos sólidos correspondem à outras simulações, realizadas com a finalidade de verificar o método.

da expressão:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{i,s} \frac{Q_{is}}{\sum_j n_j Z_j^{-1} e^{(\beta - \beta_j) E_{is}}}. \quad (\text{A.25})$$

A seguir, como na Fig.(A.4), é mostrada a comparação entre os valores obtidos diretamente das simulações para a magnetização do modelo de Ising e os resultados via o método dos histogramas múltiplos, onde se percebe um bom acordo entre os dois.

A.2.2 Gás de rede

Agora, aplicaremos o método dos histogramas múltiplos na obtenção da densidade em função do potencial químico para o gás de rede onde as partículas não interagem com os sítios vizinhos. Incluímos este exemplo devido ao fato deste sistema apresentar uma solução analítica simples, permitindo a avaliar a precisão dos resultados obtidos com o método. Foram realizadas diversas simulações para diferentes valores do potencial químico, estes

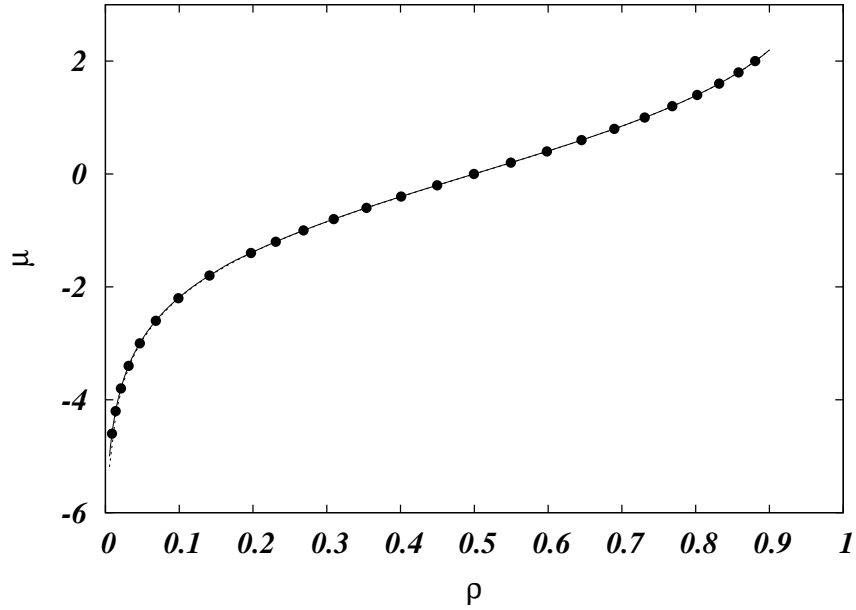


Figura A.5: Potencial químico em função da densidade para o gás de rede numa rede quadrada 30×30 . Os pontos sólidos são os resultados para cada uma das simulações. A linha contínua é o resultado obtido via o método dos histogramas múltiplos, enquanto que a tracejada é o resultado exato, Eq. (A.26).

resultados estão representados por pontos na Fig. (A.5).

O resultado obtido por meio da combinação destes histogramas também é mostrado na Fig. (A.5) (linha contínua) e está em perfeito acordo com o resultado exato,

$$\rho = \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}}, \quad (\text{A.26})$$

representado por uma linha tracejada. Na Fig. (A.5) não é possível perceber a diferença entre estes dois resultados.

A.2.3 2NN

Nesta seção, discutiremos a aplicação do método dos histogramas múltiplos ao caso 2NN do Cap. 3. O fato deste sistema ser atérmico faz com que as equações do método sejam simplificadas uma vez que a temperatura é irrelevante e somente necessitaremos tratar as

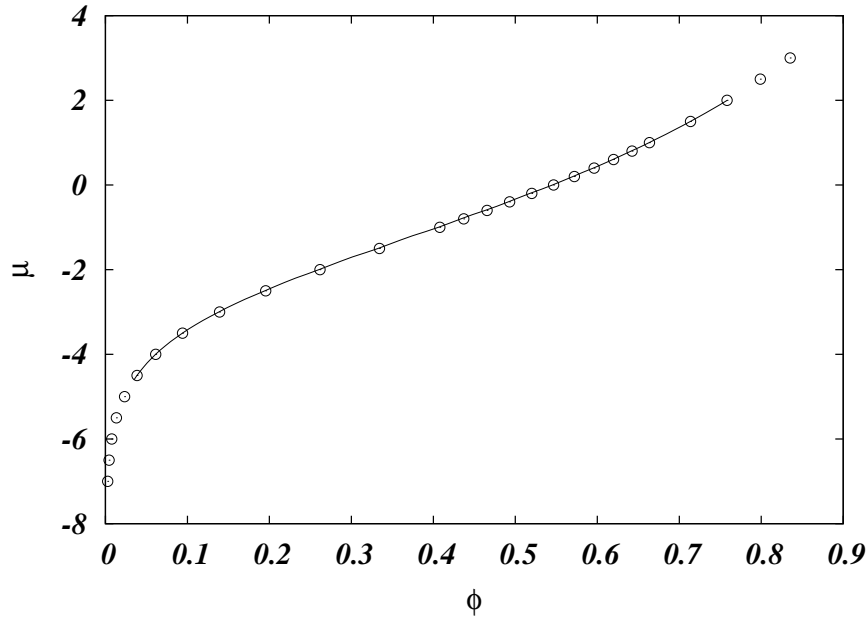


Figura A.6: Potencial químico em função da densidade para o caso 2NN numa rede quadrada 40×40 . Os pontos vazados são os resultados apresentados no Cap. 4, parte destes resultados foram utilizados como base para o cálculo via método dos histogramas múltiplos (linha sólida). A linha tracejada é o resultado da MFA, Eq. (4.8), e a pontilhada os resultados da LFMT [89].

flutuações da densidade para um potencial químico fixo numa dada simulação.

A Fig. (A.6) mostra os resultados obtidos por meio da aplicação do método juntamente com os resultados da MFA, Eq. (4.8), e da LFMT [89]. Percebemos que ambas as aproximações produzem resultados compatíveis com os obtidos nas simulações também estando em acordo com a interpolação do método dos histogramas múltiplos.

A Eq.(A.25) possibilita o cálculo de outro observável de interesse: o parâmetro de ordem, Eq.(3.3). Os resultados para esta quantidade na região próxima a transição de fase para um sistema numa rede 64×64 são mostrados na Fig. (A.7).

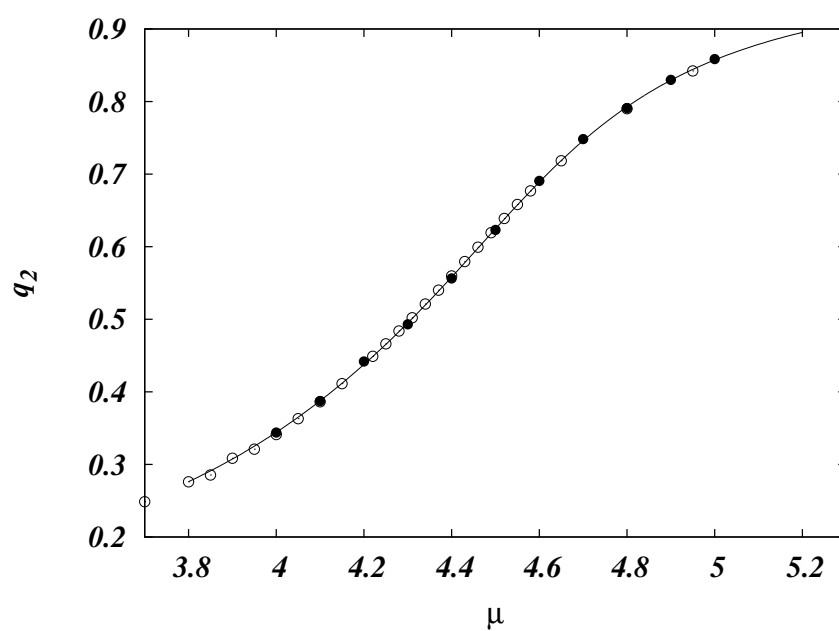


Figura A.7: Parâmetro de ordem em função do potencial químico para o caso 2NN numa rede quadrada 64×64 . Os pontos sólidos são os resultados para cada uma das simulações utilizadas na repesagem pelo método dos histogramas múltiplos. O resultado da repesagem é representado pela linha sólida. Os pontos vazados correspondem à outras simulações, realizadas com a finalidade de verificar o método.

Apêndice B

Determinação da Pressão

Infelizmente as simulações no ensemble grande canônico não determinam diretamente a pressão, sendo necessário o uso de técnicas auxiliares. Uma das possibilidades é utilizar a relação de Gibbs-Duhem, que estabelece uma relação entre as diferentes variáveis intensivas. Outra forma é por meio do uso do método dos histogramas múltiplos o qual permite a obtenção da função de partição, como foi visto no apêndice A, a partir da qual a pressão pode ser obtida.

B.1 Integração da relação de Gibbs-Duhem

A relação de Gibbs-Duhem [131] estabelece para um sistema monodisperso a seguinte relação entre as variáveis intensivas e as extensivas:

$$d\mu = -sdT + vdP. \tag{B.1}$$

Onde s é a entropia por partícula, $s = S/N$, e v o volume por partícula, $v = V/N = \rho^{-1}$.

Para um sistema atérmico, como o gás de quadrados duros estudado no Capítulo 4, pode

ser escrita sem a dependência da temperatura

$$d\mu = v dP. \quad (\text{B.2})$$

onde $\mu = \mu(\rho)$ é a equação de estado obtida (diretamente) na simulação GCMC. Assim, a relação de Gibbs-Duhem fica

$$dP = \rho d\mu.$$

Como os resultados obtidos na simulação estão na forma $\mu(\rho)$ (lembrar que o potencial químico é fixo e a densidade é permitida flutuar ao longo da simulação) ao invés de $\rho(\mu)$ como sugere a equação acima, podemos realizar uma integração por partes escolhendo um estado de referência,

$$P - P_0 = \rho\mu|_{\rho_0} - \int_{\rho_0}^{\rho} \mu d\rho, \quad (\text{B.3})$$

onde as variáveis P_0 e ρ_0 são a pressão e a densidade deste estado de referência e devem ser conhecidas. Escolhemos, como estado de referência, um estado de baixa densidade, cujo comportamento, e equação de estado, correspondem aos de um gás ideal. A escolha deste estado é bastante usual e conveniente, pois as simulações com poucas partículas são normalmente rápidas.

Para exemplificar a utilização deste método, o aplicaremos a dois sistemas cujas equações de estado são conhecidas (podem ser obtidas analiticamente), são eles: o gás ideal e o gás de rede sem interações com os vizinhos, o caso $\lambda 1$ (ou 0NN) no capítulo 4.

B.1.1 Gás ideal

Nesta seção, utilizaremos a equação de estado $\mu(\rho)$ do gás ideal, a qual pode facilmente ser obtida numa simulação GCMC, para calcular a pressão. Partimos da relação entre o potencial químico e a densidade

$$\beta\mu = \ln \rho. \quad (\text{B.4})$$

Substituindo esta expressão na Eq. (B.3) e realizando a integração, obtemos

$$\beta(P - P_0) = \rho - \rho_0. \quad (\text{B.5})$$

No estado de referência $\beta P_0 = \rho_0$ e obtemos a equação para a pressão do gás ideal,

$$\beta P = \rho. \quad (\text{B.6})$$

B.1.2 Gás de rede

Primeiramente, obteremos a pressão em função da densidade a partir da energia livre de Helmholtz com a finalidade de utilizar este sistema como referência para a integração da relação de Gibbs-Duhem.

A densidade de energia livre de Helmholtz ($f = F/V$) para o gás de rede é

$$\beta f = \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln (1 - \rho). \quad (\text{B.7})$$

A partir desta expressão, podemos obter a pressão derivando a energia livre com relação ao volume [131],

$$\begin{aligned} -\beta P &= \frac{\partial \beta F}{\partial V} \\ &= -\rho + \ln(1 - \rho) + \rho \\ \beta P &= -\ln(1 - \rho). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Derivando a energia livre em relação ao número de partículas, obtemos o potencial químico

$$\beta \mu = \ln \rho - \ln(1 - \rho). \quad (\text{B.9})$$

Com a equação de estado $\mu(\rho)$ podemos calcular a pressão via a integração da Eq. (B.3).

Esta integração pode ser feita analiticamente e o resultado obtido é

$$\beta(P - P_0) = -\ln(1 - \rho) + \ln(1 - \rho_0), \quad (\text{B.10})$$

onde P_0 se refere à pressão de estado do sistema de referência. Se escolhermos o próprio gás de rede,

$$\beta P_0 = -\ln(1 - \rho_0),$$

obtemos a equação para pressão idêntica à obtida anteriormente, Eq. (B.8). Se por outro lado utilizarmos o gás ideal como referência, teremos uma equação que se aproxima da solução exata a medida que a densidade do gás ideal vai a zero.

B.1.3 Equação de estado na simulação GCMC

Na discussão apresentada até agora, a equação de estado que relaciona o potencial químico à densidade é considerada conhecida e facilmente obtida na simulações GCMC. Entretanto, este aspecto necessita de algumas observações. A primeira delas é referente ao fato de que a relação $\mu(\rho)$ deve ser uma função contínua para que possa ser integrada, os resultados obtidos das simulações são apenas pontos ao invés de uma curva, a solução mais simples para este problema é ajustar um polinômio à curva obtida na simulação. Nos casos onde o comportamento é bem distinto em diferentes partes da curva, este ajuste pode ser feito separadamente em cada parte da curva. A seguinte expressão para o ajuste dos dados simulacionais foi usada

$$\beta\mu = A \ln \phi + B \ln(1 - \phi) + C. \quad (\text{B.11})$$

A motivação para esta forma é semelhante a discutida no capítulo 4, pois contém a forma das duas divergências conhecidas (altas e baixas densidades). Na figura (B.1) são mostrados os ajustes destas curvas para os diferentes casos estudados no Capítulo 4, e pode-se perceber que a liberdade na determinação dos três parâmetros faz com que a curva se ajuste bem

aos resultados da simulação até frações de volume mais altas do que as apresentadas no capítulo 4, ver Fig. (4.2).

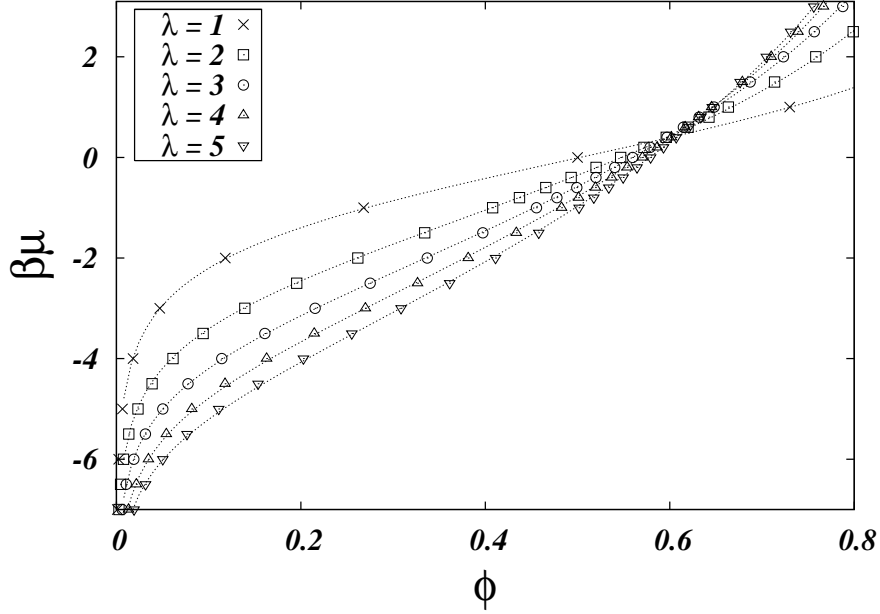


Figura B.1: Potencial químico *versus* fração de volume para vários gases de rede bidimensionais. Os símbolos são os resultados da simulação de Monte Carlo e as linhas são os ajustes obtidos utilizando-se a Eq. (B.11).

A integração da função de ajuste pode ser feita analiticamente e resulta em

$$\beta P(\phi, A, B, \lambda, \phi_0) = \frac{1}{\lambda^d} (\phi_0 - B \ln(1 - \phi_0) + (A + B)(\phi - \phi_0) + B \ln(1 - \phi)). \quad (\text{B.12})$$

A dimensionalidade do sistema entra somente nos fatores λ^d e os resultados para o caso bidimensional são apresentados na Fig. (4.3) juntamente com o resultado obtido via a diferenciação da Eq. (4.9),

$$\begin{aligned} \beta f &= \rho \ln \phi + g(\lambda) (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \\ \beta P &= \rho - g(\lambda) [\ln(1 - \phi) + \phi]. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Pode-se perceber na Fig. (4.3) que a pressão obtida analiticamente a partir da energia livre

MFA está de acordo com a pressão calculada para os resultados da simulação até frações de volume bastante altas.

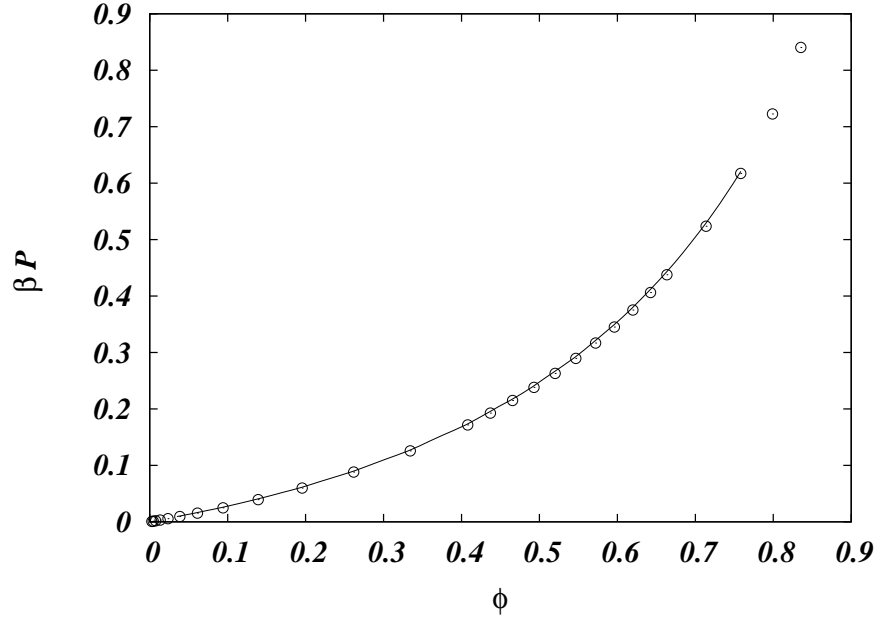


Figura B.2: Pressão em função da fração de volume para o caso 2NN numa rede quadrada 40×40 . Os pontos vazados são os resultados obtidos via a integração dos dados simulacionais, Eq (B.12). A curva sólida foi obtida via o método dos histogramas múltiplos.

B.2 A partir do método dos histogramas múltiplos

Este método propicia uma forma muito simples e eficiente de calcularmos a pressão a partir dos resultados da simulação. Devido ao fato de que uma vez que determinamos a função de partição no ensemble grande canônico, podemos usar a relação desta com a pressão [131],

$$\ln \Xi = \beta P V. \quad (\text{B.14})$$

Entretanto, a aplicação do método dos histogramas múltiplos não determina o valor absoluto das funções de grande partição Ξ_k (Z_k são para o ensemble canônico) e sim somente a diferença entre elas (razão entre seus logaritmos). Então para que seja possível calcular a

pressão para uma dada fração de volume, notamos que podemos escrever a razão entre duas funções de grande partição como

$$\ln \left(\frac{\Xi(\beta_2, V, \mu_2)}{\Xi(\beta_1, V, \mu_1)} \right) = \beta_2 P_2 V - \beta_1 P_1 V. \quad (\text{B.15})$$

Esta expressão nos permitirá obter o valor absoluto da pressão se conhecermos o valor para a pressão em uma das simulações. Isto é feito realizando-se simulações para estados de baixas densidades nas quais o sistema segue a equação de estado de uma gás ideal, $PV = Nk_B T$.

Nas Figs. (B.3) e (B.2) são mostradas as pressões como função da fração de volume para o gás de rede e para o caso 2NN, respectivamente. Em ambos os casos, notamos que os resultados obtidos por meio do método dos histogramas múltiplos está em perfeito acordo com os resultados prévios conhecidos para estes sistemas e também em acordo com os resultados obtidos usando o método da seção anterior.

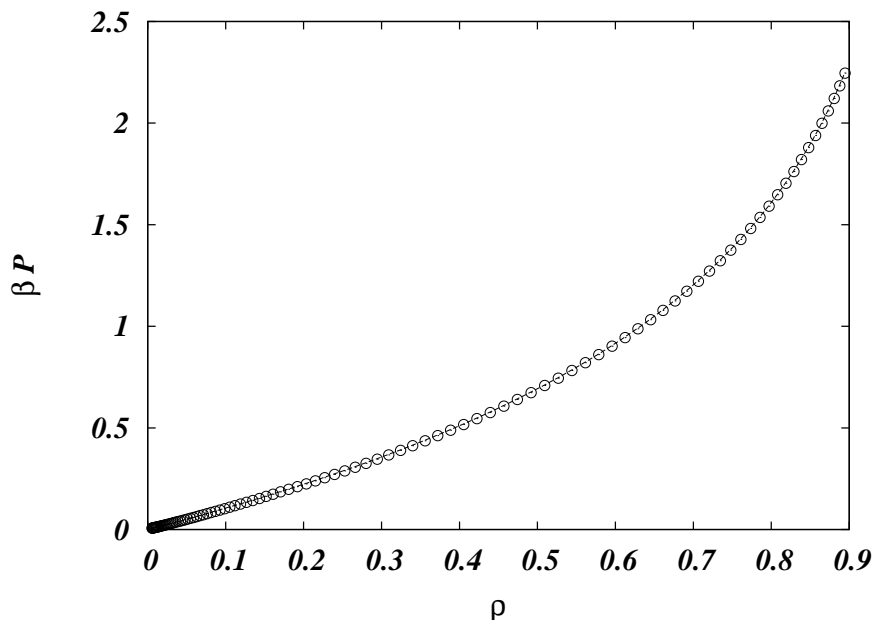


Figura B.3: Pressão em função da densidade para o para o gás de rede numa rede quadrada 30×30 . Os pontos vazados são os resultados obtidos via o método dos histogramas múltiplos. A linha sólida correspondem ao resultado exato conhecido, Eq. (B.8).

Referências Bibliográficas

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [2] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [3] D. Gaunt and M. Fisher, *J. Chem. Phys.* **43**, 2840 (1965).
- [4] L. K. Runnels, in *Phase transitions and critical phenomena.*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic Press, London-New York, 1972), Vol. 2, Chap. 8, pp. 305–328.
- [5] J. Barrat and J. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [6] C. H. Mak, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **73**, 065104 (2006).
- [7] J. W. Evans, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281 (1993).
- [8] J.-S. Wang, P. Nielaba, and V. Privman, *Mod. Phys. Lett. B* **7**, 189 (1993).
- [9] H. C. M. Fernandes, J. J. Arenzon, and Y. Levin, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 114508 (2007).
- [10] H. C. M. Fernandes, Y. Levin, and J. J. Arenzon, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **75**, 052101 (2007).

- [11] J. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
- [12] N. Metropolis *et al.*, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [13] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics* (Academic, London, 1982).
- [14] D. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge UK, 2000).
- [15] F. Y. Wu, Rev. Mod. Phys. **54**, 235 (1982).
- [16] M. Newman and G. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics* (Oxford University Press, New York, USA, 1999).
- [17] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, N. York, 2000).
- [18] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge University Press, New York, 1995).
- [19] N. B. Wilding, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 585 (1997).
- [20] N. Wilding, Am. J. Phys. **69**, 1147 (2001).
- [21] W. Janke, in *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces*, Vol. 114 of *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, edited by B. Dünweg, D. P. Landau, and A. I. Milchev (Kluwer, Dordrecht, 2003), pp. 111–135.
- [22] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics* (Pergamon, London, 1958).
- [23] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Clarendon, Oxford, 1971).

- [24] J. Cardy, *Scaling and renormalization in statistical physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [25] E. Domany, M. Schick, J. Walker, and R. Griffiths, Phys. Rev. B **18**, 2209 (1978).
- [26] V. Privman, *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems* (World Scientific, Singapore, 1990).
- [27] M. E. Fisher and A. Nihat Berker, Phys. Rev. B **26**, 2507 (1982).
- [28] T. Hill, *Statistical Mechanics* (Mcgraw-Hill, New York, 1956).
- [29] F. Ritort and P. Sollich, Adv. Phys. **52**, 219 (2003).
- [30] M. E. Fisher, J. Math. Phys. **4**, 278 (1963).
- [31] A. Bellemans and R. Nigam, J. Chem. Phys. **46**, 2922 (1967).
- [32] R. J. Baxter, I. G. Enting, and S. K. Tsang, J. Stat. Phys. **22**, 465 (1980).
- [33] A. Baram and M. Fixman, J. Chem. Phys. **101**, 3172 (1994).
- [34] D. M. Burley, in *Phase transitions and critical phenomena.*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic Press, London-New York, 1972), Vol. 2, Chap. 9, pp. 329–374.
- [35] H. N. V. Temperley, Proceedings of the Physical Society **80**, 813 (1962).
- [36] L. K. Runnels, Phys. Rev. Lett. **15**, 581 (1965).
- [37] L. K. Runnels and L. L. Combs, J. Chem. Phys. **45**, 2482 (1966).
- [38] F. H. Ree and D. A. Chesnut, J. Chem. Phys. **45**, 3983 (1966).
- [39] A. Bellemans and R. K. Nigam, Phys. Rev. Lett. **16**, 1038 (1966).
- [40] R. M. Nisbet and I. E. Farquhar, Physica **76**, 259 (1974).

- [41] D. W. Wood and M. Goldfinch, *J. Phys. A* **13**, 2781 (1980).
- [42] W. Kinzel and M. Schick, *Phys. Rev. B* **24**, 324 (1981).
- [43] P. A. Pearce and K. A. Seaton, *J. Stat. Phys.* **53**, 1061 (1988).
- [44] W. Guo and H. W. J. Blöte, *Phys. Rev. E* **66**, 046140 (2002).
- [45] Z. Ràcz, *Phys. Rev. B* **21**, 4012 (1980).
- [46] C.-K. Hu and C.-N. Chen, *Phys. Rev. B* **43**, 6184 (1991).
- [47] K. Binder and D. Landau, *Phys. Rev. B* **21**, 1941 (1980).
- [48] H. Meirovitch, *J. Stat. Phys.* **30**, 681 (1983).
- [49] C.-K. Hu and K.-S. Mak, *Phys. Rev. B* **39**, 2948 (1989).
- [50] T. M. Haas, *J. Stat. Phys.* **54**, 201 (1989).
- [51] A. Yamagata, *Physica A* **222**, 119 (1995).
- [52] J. R. Heringa and H. W. J. Blöte, *Physica A* **232**, 369 (1996).
- [53] J. R. Heringa and H. W. J. Blöte, *Physica A* **251**, 224 (1998).
- [54] D.-J. Liu and J. W. Evans, *Phys. Rev. B* **62**, 2134 (2000).
- [55] D. M. Burley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **77**, 451 (1961).
- [56] L. K. Runnels, *J. Math. Phys.* **8**, 2081 (1967).
- [57] G. W. Woodbury Jr., *J. Chem. Phys.* **47**, 270 (1967).
- [58] A. Robledo and C. Varea, *J. Stat. Phys.* **63**, 1163 (1991).
- [59] H. Hansen-Goos and M. Weigt, *J. Stat. Mech.* P04006 (2005).
- [60] L. Lafuente and J. Cuesta, *Phys. Rev. E* **68**, 066120 (2003).

- [61] R. J. Baxter, *Ann. Comb.* **3**, 191 (1999).
- [62] P. Fendley, K. Schoutens, and H. van Eerten, *J. Phys. A: Math. Gen.* **38**, 315 (2005).
- [63] G. E. Murch, *Philos. Mag. A* **44**, 699 (1981).
- [64] D. K. Chaturvedi, *Phys. Rev. B* **34**, 8080 (1986).
- [65] P. Meakin, J. L. Cardy, E. Loh, and D. J. Scalapino, *J. Chem. Phys.* **86**, 2380 (1987).
- [66] W. Ertel, K. Froböse, and J. Jackle, *J. Chem. Phys.* **88**, 5027 (1988).
- [67] J. Jäckle, K. Froböse, and D. Knödler, *J. Stat. Phys.* **63**, 249 (1991).
- [68] R. Dickman, J.-S. Wang, and I. Jensen, *J. Chem. Phys.* **94**, 8252 (1991).
- [69] E. Eisenberg and A. Baram, *Europhys. Lett.* **44**, 168 (1998).
- [70] R. Dickman, *Phys. Rev. E* **64**, 016124 (2001).
- [71] H. Hansen-Goos and M. Weigt, *J. Stat. Mech.* P08001 (2005).
- [72] F. Q. Potiguar and R. Dickman, cond-mat/0507114 (unpublished).
- [73] D. S. Gaunt, *J. Chem. Phys.* **46**, 3237 (1967).
- [74] E. Cowley, *J. Chem. Phys.* **71**, 458 (1979).
- [75] C.-K. Hu and K.-S. Mak, *Phys. Rev. B* **42**, 965 (1990).
- [76] J. R. Heringa, H. W. J. Blöte, and E. Luijten, *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 2929 (2000).
- [77] A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **123**, 104504 (2005).
- [78] B. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **45**, 2694 (1966).
- [79] F. Ree and D. Chesnut, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 5 (1967).
- [80] M. L. Mehta, *J. Chem. Phys.* **60**, 2207 (1974).

- [81] R. Nisbet and I. Farquhar, *Physica* **73**, 351 (1974).
- [82] E. Aksenenko and Y. Shulepov, *J. Phys. A: Math. Gen.* **15**, 2515 (1982).
- [83] P. A. Slotte, *J. Phys. A* **16**, 2935 (1983).
- [84] D. A. Huckaby, *J. Stat. Phys.* **33**, 23 (1983).
- [85] E. Aksenenko and Y. Shulepov, *J. Phys. A: Math. Gen.* **17**, 2109 (1984).
- [86] J. Amar, K. Kaski, and J. D. Gunton, *Phys. Rev. B* **29**, 1462 (1984).
- [87] J.-S. Wang, P. Nielaba, and V. Privman, *Physica A* **199**, 527 (1993).
- [88] C. Uebing, *Physica A* **210**, 205 (1994).
- [89] L. Lafuente and J. Cuesta, *J. Chem. Phys.* **119**, 10832 (2003).
- [90] M. Schmidt, L. Lafuente, and J. Cuesta, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4695 (2003).
- [91] N. Bartelt and T. Einstein, *Phys. Rev. B* **30**, 5339 (1984).
- [92] E. Müller-Hartmann and J. Zittarz, *Z. Phys. B* **27**, 261 (1977).
- [93] O. J. Heilmann and E. Praestgaard, *J. Phys. A: Math. Gen.* **7**, 1913 (1974).
- [94] J. Orban and D. van Belle, *J. Phys. A* **15**, L501 (1982).
- [95] A. Bellemans and J. Orban, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 908 (1966).
- [96] R. M. Nisbet and I. E. Farquhar, *Physica* **76**, 283 (1974).
- [97] E. Eisenberg and A. Baram, *Europhys. Lett.* **71**, 900 (2005).
- [98] C. K. Hall and G. Stell, *Phys. Rev. A* **7**, 1679 (1973).
- [99] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
- [100] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **81**, 1030 (1984).

- [101] E. Caglioti and V. Loreto, Phys. Rev. Lett. **83**, 4333 (1999).
- [102] M. N. Artyomov, V. Kobelev, and A. B. Kolomeisky, J. Chem. Phys. **118**, 6394 (2003).
- [103] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium phase transitions in lattice models* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [104] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, 1953).
- [105] H. N. V. Temperley, Proceedings of the Physical Society **77**, 630 (1961).
- [106] A. Robledo, J. Chem. Phys. **72**, 1701 (1980).
- [107] R. J. Baxter, Journal of Physics C: Solid State Physics **6**, L445 (1973).
- [108] L. Mittag and M. J. Stephen, Journal of Physics A: Mathematical, Nuclear and General **7**, L109 (1974).
- [109] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, Journal of Physics C: Solid State Physics **6**, 1181 (1973).
- [110] V. L. Berezinskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz **61**, 1144 (1971).
- [111] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. - JETP **34**, 610 (1971).
- [112] Y. Levin and K. A. Dawson, Phys. Rev. A **42**, 3507 (1990).
- [113] Y. Levin, Phys. Rev. B **43**, 10876 (1991).
- [114] J. V. José, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick, and D. R. Nelson, Phys. Rev. B **16**, 1217 (1977).
- [115] A. Szolnoki, G. Szabó, and O. G. Mouritsen, Phys. Rev. E **55**, 2255 (1997).
- [116] J. Lee and J. M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. **65**, 137 (1990).
- [117] D. R. Nelson, Phys. Rev. B **18**, 2318 (1978).

- [118] D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. B **19**, 2457 (1979).
- [119] A. P. Young, Phys. Rev. B **19**, 1855 (1979).
- [120] L. Lafuente and J. A. Cuesta, Phys. Rev. Lett. **93**, 130603 (2004).
- [121] J. J. Arenzon, Y. Levin, and M. Sellitto, Physica A **325**, 371 (2003).
- [122] H. C. M. Fernandes, J. J. Arenzon, Y. Levin, and M. Sellitto, Physica A **327**, 94 (2003).
- [123] H. Chen and H. Ma, The Journal of Chemical Physics **125**, 024510 (2006).
- [124] A. Kudroli, Rep. Prog. Phys. **67**, 209 (2004).
- [125] A. Ferrenberg and R. Swendsen, Phys. Rev. Lett. **61**, 2635 (1988).
- [126] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, Phys. Rev. Lett. **63**, 1195 (1989).
- [127] B. Kaufman, Phys. Rev. **76**, 1232 (1949).
- [128] A. E. Ferdinand and M. E. Fisher, Phys. Rev. **185**, 832 (1969).
- [129] P. D. Beale, Phys. Rev. Lett. **76**, 78 (1996).
- [130] W. Janke, in *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces*, Vol. 114 of *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, edited by B. Dünweg, D. P. Landau, and A. I. Milchev (Kluwer, Dordrecht, 2003), pp. 137–157.
- [131] H. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (John Wiley, New York, 1985).